रसायन विज्ञान

भाग 2

कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

रसायन विज्ञान

भाग 2

कक्षा 11 के लिए पाठ्यपुस्तक

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
NATIONAL COUNCIL OF EDUCATIONAL RESEARCH AND TRAINING

प्रथम संस्करण

मार्च 2006 चैत्र 1927

PD 3T RA

Rs. 70.00

एन.सी.ई.आर.टी. वाटरमार्क 80 जी.एस.एम. पेपर पर मुद्रित।

प्रकाशन विभाग में सचिव, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्, श्री अरविंद मार्ग, नई दिल्ली 110 016 द्वारा प्रकाशित तथा द्वारा मुद्रित। पुष्पक प्रेस प्रा0 लि0, 119, डी.एस.आई.डी.सी. कॉम्प्लैक्स, ओखला इंडस्ट्रियल एरिया, फेस-I, नई दिल्ली 110 020

[illegible]

एन.सी.ई.आर.टी. के प्रकाशन विभाग के कार्यालय

एन.सी.ई.आर.टी. कैंपस
श्री अरविंद मार्ग
नई दिल्ली 110 016

108, 100 फीट रोड
हेली एक्सटेंशन, होस्डेकेरे
बनाशंकरी III इस्टेज
बैंगलूर 560 085

नवजीवन ट्रस्ट भवन
डाकघर नवजीवन
अहमदाबाद 380 014

सी.डब्ल्यू.सी. कैंपस
निकट: धनकल बस स्टॉप
पनिहटी
कोलकाता 700 114

सी.डब्ल्यू.सी. कॉम्प्लैक्स
मालीगांव
गुवाहाटी 781021

प्रकाशन सहयोग

अध्यक्ष, प्रकाशन विभाग	:	पी.राजाकुमार
मुख्य उत्पादन अधिकारी	:	*शिव कुमार*
मुख्य संपादक	:	*श्वेता उप्पल*
मुख्य व्यापार अधिकारी	:	*गौतम गांगुली*
सहायक संपादक	:	*रेखा अग्रवाल*
उत्पादन सहायक	:	*मुकेश गौड़*

आवरण

श्वेता राव

चित्रांकन

निधि वाधवा

निखिल नयाल

आमुख

राष्ट्रीय पाठ्यचर्या की रूपरेखा (2005) सुझाती है कि बच्चों के स्कूली जीवन को बाहर के जीवन से जोड़ा जाना चाहिए। यह सिद्धांत किताबी ज्ञान की उस विरासत के विपरीत है, जिसके प्रभाववश हमारी व्यवस्था आज तक स्कूल और घर के बीच अंतराल बनाए हुए है। नई राष्ट्रीय पाठ्यचर्या पर आधारित पाठ्यक्रम और पाठ्यपुस्तकें इस बुनियादी विचार पर अमल करने का प्रयास है। इस प्रयास में हर विषय को एक मज़बूत दीवार से घेर देने और जानकारी को रटा देने की प्रवृत्ति का विरोध शामिल है। आशा है कि ये कदम हमें राष्ट्रीय शिक्षा नीति (1986) में वर्णित बाल-केंद्रित व्यवस्था की दिशा में काफ़ी दूर तक ले जाएँगे।

इस प्रयत्न की सफलता अब इस बात पर निर्भर है कि स्कूलों के प्राचार्य और अध्यापक बच्चों को कल्पनाशील गतिविधियों और सवालों की मदद से सीखने तथा सीखने के दौरान अपने अनुभव पर विचार करने का अवसर देते हैं। हमें यह मानना होगा कि यदि जगह, समय और आज़ादी दी जाए, तो बच्चे बड़ों द्वारा सौंपी गई सूचना-सामग्री से जुड़कर और जूझकर नए ज्ञान का सृजन करते हैं। शिक्षा के विविध साधनों एवं स्रोतों की अनदेखी किए जाने का प्रमुख कारण पाठ्यपुस्तक को परीक्षा का एकमात्र आधार बनाने की प्रवृत्ति है। सर्जना और पहल को विकसित करने के लिए ज़रूरी है कि हम बच्चों को सीखने की प्रक्रिया में पूरा भागीदार मानें और बनाएँ, उन्हें ज्ञान की निर्धारित खुराक का ग्राहक मानना छोड़ दें।

ये उद्देश्य स्कूल की दैनिक ज़िंदगी और कार्यशैली में काफ़ी फ़ेरबदल की माँग करते हैं। दैनिक समय-सारणी में लचीलापन उतना ही ज़रूरी है, जितना वार्षिक कैलेंडर के अमल में चुस्ती, जिससे शिक्षण के लिए नियत दिनों की संख्या हकीकत बन सके। शिक्षण और मूल्यांकन की विधियाँ भी इस बात को तय करेंगी कि यह पाठ्यपुस्तक स्कूल में बच्चों के जीवन को मानसिक दबाव तथा बोरियत की जगह खुशी का अनुभव बनाने में कितनी प्रभावी सिद्ध होती है। बोझ की समस्या से निपटने के लिए पाठ्यक्रम निर्माताओं ने विभिन्न चरणों में ज्ञान का पुनर्निर्धारण करते समय बच्चों के मनोविज्ञान एवं अध्यापन के लिए उपलब्ध समय का ध्यान रखने की पहले से अधिक सचेत कोशिश की है। इस कोशिश को और गहराने के यत्न में यह पाठ्यपुस्तक सोच-विचार और विस्मय, छोटे समूहों में बातचीत एवं बहस तथा हाथ से की जाने वाली गतिविधियों को प्राथमिकता देती है।

एन.सी.ई.आर.टी. इस पुस्तक की रचना के लिए बनाई गई पाठ्यपुस्तक विकास समिति के परिश्रम के लिए कृतज्ञता व्यक्त करती है। परिषद् विज्ञान एवं गणित की पाठ्यपुस्तक के सलाहकार समूह के अध्यक्ष जे.वी. नार्लीकर और इस पाठ्यपुस्तक के मुख्य सलाहकार प्रोफ़ेसर बी.एल. खंडेलवाल की विशेष आभारी है। इस पाठ्यपुस्तक के विकास में कई शिक्षकों ने योगदान दिया; इस योगदान को संभव बनाने के लिए हम उनके प्राचार्यों के आभारी हैं। हम उन सभी संस्थाओं और संगठनों के प्रति कृतज्ञ हैं, जिन्होंने अपने संसाधनों, सामग्री तथा सहयोगियों की मदद लेने में हमें उदारतापूर्वक सहयोग दिया। हम माध्यमिक एवं उच्च शिक्षा विभाग, मानव संसाधन विकास मंत्रालय द्वारा प्रोफ़ेसर जी.पी. देशपांडे की अध्यक्षता में गठित निगरानी समिति (मॉनिटरिंग कमेटी) के सदस्यों को अपना मूल्यवान समय और सहयोग देने के लिए धन्यवाद देते हैं। व्यवस्थागत सुधारों और अपने प्रकाशनों में निरंतर निखार लाने के प्रति समर्पित एन.सी.ई.आर.टी. टिप्पणियों एवं सुझावों का स्वागत करेगी, जिनसे भावी संशोधनों में मदद ली जा सके।

निदेशक
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और
प्रशिक्षण परिषद्

नई दिल्ली
20 दिसंबर 2005

भारत का संविधान

उद्देशिका

हम, भारत के लोग, भारत को एक **संपूर्ण प्रभुत्व-संपन्न, समाजवादी, पंथ-निरपेक्ष, लोकतंत्रात्मक गणराज्य** बनाने के लिए तथा उसके समस्त नागरिकों को:

सामाजिक, आर्थिक और राजनैतिक **न्याय**,

विचार, अभिव्यक्ति, विश्वास, धर्म
और उपासना की **स्वतंत्रता**,

प्रतिष्ठा और अवसर की **समता**
प्राप्त कराने के लिए,

तथा उन **सब में** व्यक्ति की गरिमा और
राष्ट्र की एकता और अखंडता
सुनिश्चित करने वाली बंधुता बढ़ाने के लिए

दृढ़संकल्प होकर **अपनी इस संविधान सभा में** आज तारीख 26 नवंबर, 1949 ई. (मिति मार्गशीर्ष शुक्ला सप्तमी, संवत् दो हज़ार छह विक्रमी) को **एतदद्वारा इस संविधान को अंगीकृत, अधिनियमित और आत्मार्पित करते हैं।**

पाठ्यपुस्तक विकास समिति

अध्यक्ष, विज्ञान और गणित पाठ्यपुस्तक सलाहकार समिति

जयंत विष्णु नार्लीकर, *प्रोफ़ेसर,* अंतर-विश्वविद्यालय केंद्र, खगोलविज्ञान और खगोलभौतिकी, पूना विश्वविद्यालय, पूना

मुख्य सलाहकार

बी.एल. खंडेलवाल, *प्रोफ़ेसर (अवकाशप्राप्त),* इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नई दिल्ली

सदस्य

अलका मेहरोत्रा, *रीडर,* (समन्वयक, अंग्रेज़ी संस्करण), डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

अंजनी कौल, *प्रवक्ता,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

आई.पी. अग्रवाल, *प्रोफ़ेसर,* क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल

ए.एस. बरार, *प्रोफ़ेसर,* इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, नई दिल्ली

एच.ओ. गुप्ता, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

एस.के. डोगरा, *प्रोफ़ेसर,* डॉ. बी.आर. अंबेडकर सेंटर फॉर बायोमेडिकल रिसर्च, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

जयश्री शर्मा, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

पूनम साहनी, *पी.जी.टी.* (रसायन विज्ञान), केन्द्रीय विद्यालय, विकासपुरी, नई दिल्ली

मैत्रेयी चंद्रा, *प्रोफ़ेसर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

वी.के. वर्मा, *प्रोफ़ेसर* (अवकाशप्राप्त), इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी, बनारस हिंदू विश्वविद्यालय, वाराणसी

वी.पी. गुप्ता, *रीडर,* क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., भोपाल

शुभा केशवन, *प्रधानाध्यापिका,* डेमोंसट्रेशन स्कूल, क्षेत्रीय शिक्षण संस्थान, एन.सी.ई.आर.टी., मैसूर

साधना भार्गव, *पी.जी.टी.* (रसायन विज्ञान), सरदार पटेल विद्यालय, लोदी इस्टेट, नई दिल्ली

सुखवीर सिंह, *रीडर,* डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

सुनीता मल्होत्रा, *प्रोफ़ेसर,* स्कूल ऑफ साइंसेज़, इंदिरा गांधी मुक्त विश्वविद्यालय, नई दिल्ली

सदस्य-समन्वयक

आर.के. पाराशर, *प्रवक्ता,* (समन्वयक, हिंदी संस्करण), डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

हिंदी रूपांतर

आर.आर. गोयल, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, रामजस कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

आर.के. उपाध्याय, *वरिष्ठ प्रवक्ता,* रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

आलोक चतुर्वेदी, *वरिष्ठ प्रवक्ता,* रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

एस.पी. माथुर, *विभागाध्यक्ष,* विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर

डी.के. शर्मा, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, रामजस कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

के.जी. ओझा, *एसोशिएट प्रोफ़ेसर,* विशुद्ध एवं अनुप्रयुक्त रसायन विभाग, म.द.स. विश्वविद्यालय, अजमेर

ललिता एस. कुमार, *रीडर,* स्कूल ऑफ साइन्सेज, इंदिरा गांधी खुला विश्वविद्यालय, नई दिल्ली

संजीव कुमार, *रीडर,* रसायन विज्ञान विभाग, देशबंधु कॉलेज, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

सुनीता मल्होत्रा, *प्रोफ़ेसर,* स्कूल ऑफ साइंसेज, इंदिरा गांधी खुला विश्वविद्यालय, नई दिल्ली

सुरेंद्र अरोड़ा, वरिष्ठ प्रवक्ता, रसायन विभाग, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर

आभार

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान एवं प्रशिक्षण परिषद् उन सभी संस्थाओं तथा व्यक्तियों के प्रति आभार प्रकट करती है, जिन्होंने रसायन विज्ञान की कक्षा 11 की पाठ्यपुस्तक के विकास में अमूल्य योगदान दिया। परिषद् निम्नलिखित विद्वानों का भी आभार व्यक्त करती है, जिन्होंने हिंदी पांडुलिपि के पुनरावलोकन तथा सुधार में अमूल्य योगदान दिया –

वी.एन. पाठक, *प्रोफ़ेसर*, राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर; बिजेंद्र सिंह, *रीडर*, हंसराज कॉलेज, दिल्ली; दिनेश गुप्ता, *रीडर*, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; जे.एल. शर्मा, *रीडर*, किरोड़ीमल कॉलेज, दिल्ली; लक्ष्मण सिंह, *रीडर*, एल.आर. कॉलेज, साहिबाबाद; विनोद कुमार, *रीडर*, हंसराज कॉलेज, दिल्ली; विजय सारदा, *रीडर*, जाकिर हुसैन कॉलेज, दिल्ली; अरुण पारीक, *प्रवक्ता*, राजकीय महाविद्यालय, अजमेर; अतुल कुमार शर्मा, *प्रवक्ता*, राजकीय महाविद्यालय, नागौर; किशोर ए. सोर्ते, *प्रधानाचार्य*, राजकीय बालक उच्चतर माध्यमिक विद्यालय, निठारी, नांगलोई, नई दिल्ली; सुषमा सेतिया, *प्रधानाचार्य*, सर्वोदय कन्या विद्यालय, हरिनगर, दिल्ली; समीर व्यास, *अनुसंधान सहायक*, केंद्रीय मृदा एवं सामग्री अनुसंधानशाला, नई दिल्ली; अनिल कुमार शर्मा, *पी.जी.टी.*, केंद्रीय विद्यालय, आई.एन.ए. कॉलोनी, नई दिल्ली; राजेश धामा, *पी.जी.टी.*, केंद्रीय विद्यालय, विज्ञान विहार, दिल्ली; उपमा सिंह, विवेकानंद स्कूल, आनंद विहार, दिल्ली; भाषायी दृष्टि से पांडुलिपि के सुधार के लिए श्री राजीव रंजन, प्रति संपादक का सहयोग प्रशंसनीय रहा।

परिषद् शैक्षिक तथा प्रशासनिक सहयोग हेतु मैत्रेयी चंद्रा, *अध्यक्ष*, डी.ई.एस.एम., एन.सी.ई.आर.टी. की भी आभारी है।

परिषद् दीपक कपूर, *प्रभारी*, कंप्यूटर स्टेशन इंचार्ज, तथा उनके सहयोगी सुरेंद्र कुमार, *डी.टी.पी. ऑपरेटर;* गीता कुमारी, *प्रूफ़-रीडर*, सहायक कार्यक्रम समन्वयक कार्यालय (डी.ई.एस.एम.), एन.सी.ई.आर.टी. के प्रशासन और प्रकाशन विभाग के सहयोग हेतु हार्दिक आभार ज्ञापित करती है।

विषय सूची

रसायन विज्ञान भाग 1

विषय सूची

एकक 8

अपचयोपचय अभिक्रियाएँ
REDOX REACTIONS

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- अपचयन तथा ऑक्सीकरण द्वारा होने वाली अपचयोपचय अभिक्रियाओं के वर्ग की पहचान कर सकेंगे;
- ऑक्सीकरण, अपचयन (ऑक्सीडेंट), ऑक्सीकारक तथा अपचायक (रिडक्टेंट) को परिभाषित कर सकेंगे;
- इलेक्ट्रॉन-स्थानांतरण द्वारा अपचयोपचय अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की व्याख्या कर सकेंगे;
- यौगिकों में तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या के आधार पर ऑक्सीकारक या अपचायक की पहचान कर सकेंगे;
- अपचयोपचय अभिक्रियाओं का वर्गीकरण, योग, अपघटन, विस्थापन एवं असमानुपातन अभिक्रियाओं के रूप में कर सकेंगे;
- विभिन्न अपचायकों तथा ऑक्सीकारकों के तुलनात्मक क्रम का निर्धारण कर सकेंगे;
- रासायनिक समीकरणों को (i) ऑक्सीकरण-संख्या तथा (ii) अर्द्ध-अभिक्रिया या आयन-इलेक्ट्रॉन विधियों द्वारा संतुलित कर सकेंगे;
- इलेक्ट्रोड विधि (प्रक्रम) की सहायता से अपचयोपचय अभिक्रियाओं की अवधारणा को सीख सकेंगे।

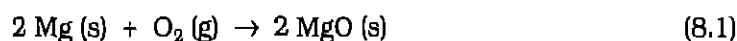
जहाँ ऑक्सीकरण है, वहाँ सदैव अपचयन होता है। रसायन विज्ञान अपचयोपचन प्रक्रमों के अध्ययन का विज्ञान है।

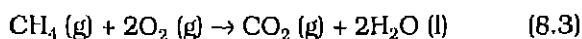
विभिन्न पदार्थों का तथा दूसरे पदार्थों में उनके परिवर्तन का अध्ययन **रसायन शास्त्र** कहलाता है। ये परिवर्तन विभिन्न अभिक्रियाओं द्वारा होते हैं। अपचयोपचय अभिक्रियाएँ इनका एक महत्त्वपूर्ण समूह है। अनेक भौतिक तथा जैविक परिघटनाएँ अपचयोपचय अभिक्रियायों से संबंधित हैं। इनका उपयोग औषधि विज्ञान, जीव विज्ञान, औद्योगिक क्षेत्र, धातुनिर्माण क्षेत्र तथा कृषि विज्ञान क्षेत्र में होता है। इनका महत्त्व इस बात से स्पष्ट है कि इनका प्रयोग निम्नलिखित क्षेत्रों में अपचयोपचय अभिक्रियाओं में, जैसे–घरेलू, यातायात तथा व्यावसायिक क्षेत्रों में अनेक प्रकार के ईंधन के ज्वलन से ऊर्जा प्राप्त करने के लिए; विद्युत् रासायनिक प्रक्रमों आदि में; अति क्रियाशील धातुओं तथा अधातुओं के निष्कर्षण, धातु-संक्षारण, रासायनिक यौगिकों (जैसे–क्लोरीन तथा कास्टिक सोडा) के निर्माण में तथा शुष्क एवं गीली बैटरियों के चालन में होता है। आजकल **हाइड्रोजन मितव्ययिता** (द्रव हाइड्रोजन का उपयोग ईंधन के रूप में) तथा **ओज़ोन छिद्र** जैसे वातावरणी विषयों में भी अपचयोपचय अभिक्रियाएँ दिखती हैं।

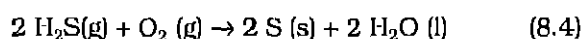
8.1 अपचयोपचय अभिक्रियाएँ

मूल रूप से **ऑक्सीकरण** शब्द का प्रयोग तत्त्वों तथा यौगिकों के ऑक्सीजन से संयोग के लिए होता था। वायुमंडल में लगभग 20 प्रतिशत डाइऑक्सीजन की उपस्थिति के कारण बहुत से तत्त्व इससे संयोग कर लेते हैं। यही कारण है कि पृथ्वी पर तत्त्व सामान्य रूप से ऑक्साइड रूप में ही पाए जाते हैं। ऑक्सीकरण की इस सीमित परिभाषा के अंतर्गत निम्नलिखित अभिक्रियाओं को दर्शाया जा सकता है–

$$2\,Mg\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,MgO\,(s) \qquad (8.1)$$

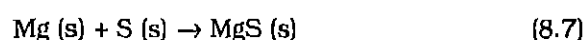
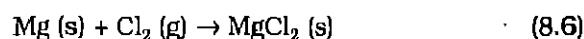
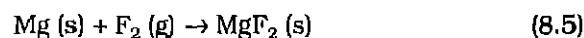
$$S\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow SO_2\,(g) \qquad (8.2)$$

अभिक्रिया 8.1 तथा 8.2 में मैग्नीशियम और सल्फर तत्त्वों का ऑक्सीजन से मिलकर ऑक्सीकरण हो जाता है। समान रूप से ऑक्सीजन से संयोग के कारण मेथैन का ऑक्सीकरण हो जाता है।

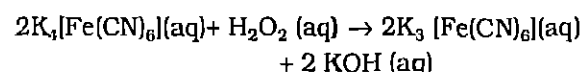
$$CH_4\,(g) + 2O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2H_2O\,(l) \qquad (8.3)$$

यदि ध्यान से देखें, तो अभिक्रिया 8.3 में मेथैन में हाइड्रोजन के स्थान पर ऑक्सीजन आ गया है। इससे रसायनशास्त्रियों को प्रेरणा मिली कि हाइड्रोजन के निष्कासन को 'ऑक्सीकरण' कहा जाए। इस प्रकार ऑक्सीकरण पद को विस्तृत करके पदार्थ से हाइड्रोजन के निष्कासन को भी 'ऑक्सीकरण' कहते हैं। निम्नलिखित अभिक्रिया में भी हाइड्रोजन का निष्कासन ऑक्सीकरण का उदाहरण है–

$$2\,H_2S(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,S\,(s) + 2\,H_2O\,(l) \qquad (8.4)$$

रसायनशास्त्रियों के ज्ञान में जैसे-जैसे वृद्धि हुई, वैसे-वैसे उन अभिक्रियाओं, जिनमें 8.1 से 8.4 की भाँति ऑक्सीजन के अलावा अन्य ऋणविद्युती तत्त्वों का समावेश होता है, को वे 'ऑक्सीकरण' कहने लगे। मैग्नीशियम का ऑक्सीकरण फ्लुओरीन, क्लोरीन तथा सल्फर द्वारा निम्नलिखित अभिक्रियाओं में दर्शाया गया है–

$$Mg\,(s) + F_2\,(g) \rightarrow MgF_2\,(s) \qquad (8.5)$$

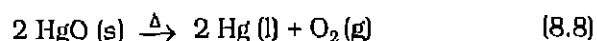
$$Mg\,(s) + Cl_2\,(g) \rightarrow MgCl_2\,(s) \qquad (8.6)$$

$$Mg\,(s) + S\,(s) \rightarrow MgS\,(s) \qquad (8.7)$$

8.5 से 8.7 तक की अभिक्रियाएँ ऑक्सीकरण अभिक्रिया समूह में शामिल करने पर रसायनशास्त्रियों को प्रेरित किया कि वे हाइड्रोजन जैसे अन्य धनविद्युती तत्त्वों के निष्कासन को भी 'ऑक्सीकरण' कहने लगे। इस प्रकार अभिक्रिया–

$$2K_4[Fe(CN)_6](aq) + H_2O_2\,(aq) \rightarrow 2K_3\,[Fe(CN)_6](aq) + 2\,KOH\,(aq)$$

को धनविद्युती तत्त्व K के निष्कासन के कारण 'पोटैशियम फैरोसाइनाइड का ऑक्सीकरण' कह सकते हैं। सारांश में ऑक्सीकरण पद की परिभाषा इस प्रकार है– **किसी पदार्थ में ऑक्सीजन/ऋणविद्युती तत्त्व का समावेश या हाइड्रोजन/धनविद्युती तत्त्व का निष्कासन ऑक्सीकरण कहलाता है।**

पहले किसी यौगिक से ऑक्सीजन का निष्कासन अपचयन माना जाता था, लेकिन आजकल अपचयन पद को विस्तृत करके पदार्थ से ऑक्सीजन/ऋणविद्युती तत्त्व के निष्कासन को या हाइड्रोजन/धनविद्युती तत्त्व के समावेश को अपचयन कहते हैं।

उपरोक्त परिभाषा के अनुसार निम्नलिखित अभिक्रिया अपचयन प्रक्रम का उदाहरण है–

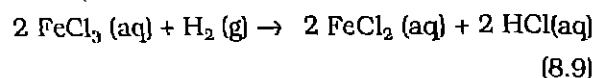
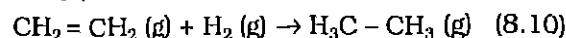
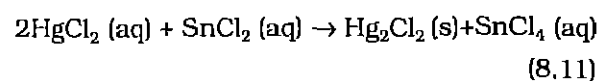
$$2\,HgO\,(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Hg\,(l) + O_2\,(g) \qquad (8.8)$$

(मरक्यूरिक ऑक्साइड से ऑक्सीजन का निष्कासन)

$$2\,FeCl_3\,(aq) + H_2\,(g) \rightarrow 2\,FeCl_2\,(aq) + 2\,HCl(aq) \qquad (8.9)$$

(विद्युत्ऋणी तत्त्व क्लोरीन का फेरिक क्लोराइड से निष्काषन)

$$CH_2 = CH_2\,(g) + H_2\,(g) \rightarrow H_3C - CH_3\,(g) \qquad (8.10)$$

(हाइड्रोजन का योग)

$$2HgCl_2\,(aq) + SnCl_2\,(aq) \rightarrow Hg_2Cl_2\,(s) + SnCl_4\,(aq) \qquad (8.11)$$

(मरक्युरिक क्लोराइड से योग)

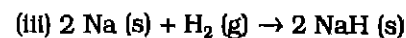
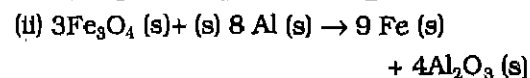
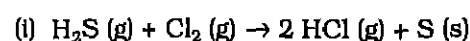
क्योंकि अभिक्रिया 8.11 में स्टैनसक्लोराइड में वैद्युत ऋणी तत्त्व क्लोरीन का योग हो रहा है, इसलिए साथ-साथ स्टैनिक क्लोराइड के रूप में इसका ऑक्सीकरण भी हो रहा है। उपरोक्त सभी अभिक्रियाओं को ध्यान से देखने पर शीघ्र ही इस बात का आभास हो जाता है कि ऑक्सीकरण तथा अपचयन हमेशा साथ-साथ घटित होते हैं। इसीलिए इनके लिए **अपचयोपचय** शब्द दिया गया।

उदाहरण 8.1

नीचे दी गई अभिक्रियाओं में पहचानिए कि किसका ऑक्सीकरण हो रहा है और किसका अपचयन–

(i) $H_2S\,(g) + Cl_2\,(g) \rightarrow 2\,HCl\,(g) + S\,(s)$

(ii) $3Fe_3O_4\,(s) + (s)\,8\,Al\,(s) \rightarrow 9\,Fe\,(s) + 4Al_2O_3\,(s)$

(iii) $2\,Na\,(s) + H_2\,(g) \rightarrow 2\,NaH\,(s)$

हल

(i) H_2S का ऑक्सीकरण हो रहा है, क्योंकि हाइड्रोजन से ऋणविद्युती तत्त्व क्लोरीन का संयोग हो रहा है या धनविद्युती तत्त्व हाइड्रोजन का सल्फर से निष्कासन हो रहा है। हाइड्रोजन के संयोग के कारण क्लोरीन का अपचयन हो रहा है।

(ii) ऑक्सीजन के संयोग के कारण ऐलुमीनियम का ऑक्सीकरण हो रहा है। ऑक्सीजन के निष्कासन के कारण फैरस फैरिक ऑक्साइड (Fe_3O_4) का अपचयन हो रहा है।

(iii) विद्युत्ऋणता की अवधारणा के सावधानीपूर्वक अनुप्रयोग से हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि सोडियम ऑक्सीकृत तथा हाइड्रोजन अपचयित होता है।

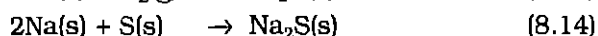
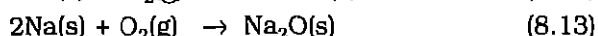
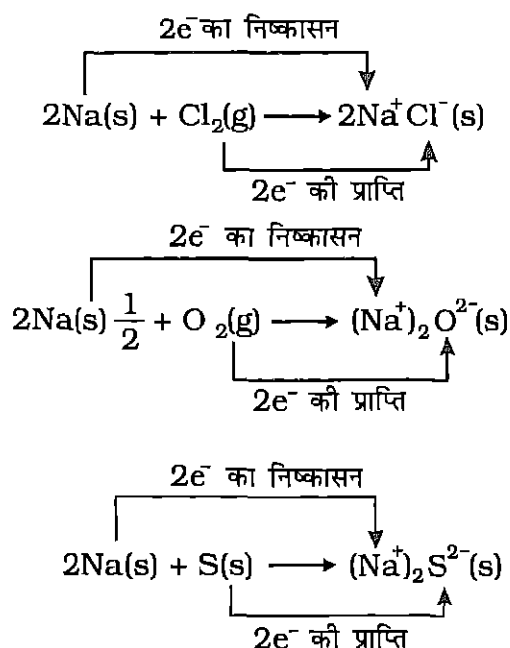
अभिक्रिया (iii) का चयन यहाँ इसलिए किया गया है, ताकि हम अपचयोपचय अभिक्रियाओं को अलग तरह से परिभाषित कर सकें।

8.2 इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण अभिक्रियाओं के रूप में अपचयोपचय अभिक्रियाएँ

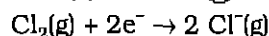
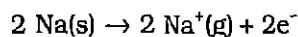
हम यह जान चुके हैं कि निम्नलिखित सभी अभिक्रियाओं में या तो ऑक्सीजन या अधिक ऋणविद्युती तत्त्व के संयोग के कारण सोडियम का ऑक्सीकरण हो रहा है; साथ-साथ क्लोरीन, ऑक्सीजन तथा सल्फर का अपचयन भी हो रहा है, क्योंकि इन तत्त्वों से धनविद्युती तत्त्व सोडियम का संयोग हो रहा है–

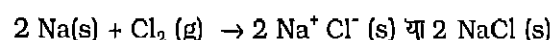
$2Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl\ (s)$ (8.12)

$2Na(s) + O_2(g) \rightarrow Na_2O(s)$ (8.13)

$2Na(s) + S(s) \rightarrow Na_2S(s)$ (8.14)

रासायनिक आबंध के नियमों के आधार पर सोडियम क्लोराइड, सोडियम ऑक्साइड तथा सोडियम सल्फाइड हमें आयनिक यौगिकों के रूप में विदित हैं। इन्हें Na^+Cl^- (s), $(Na^+)_2O^{2-}$(s) तथा $(Na^+)_2 S^{2-}$ (s) के रूप में लिखना ज्यादा उचित होगा। विद्युत् आवेश उत्पन्न होने के कारण 8.12 से 8.14 तक की अभिक्रियाओं को हम यों लिख सकते हैं–

सुविधा के लिए उपरोक्त अभिक्रियाओं को दो चरणों में लिखा जा सकता है। एक में इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन तथा दूसरे में इलेक्ट्रॉनों की प्राप्ति होती है। दृष्टांत रूप में सोडियम क्लोराइड के संभवन को अधिक परिष्कृत रूप में इस प्रकार भी लिख सकते हैं–

$2\ Na(s) \rightarrow 2\ Na^+(g) + 2e^-$

$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\ Cl^-(g)$

उपरोक्त दोनों चरणों को 'अर्द्ध अभिक्रिया' कहते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉनों की अभिलिप्तता साफ-साफ दिखाई देती है। दो अर्द्धक्रियाओं को जोड़ने से एक पूर्ण अभिक्रिया प्राप्त होती है–

$2\ Na(s) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2\ Na^+\ Cl^-\ (s)$ या $2\ NaCl\ (s)$

8.12 से 8.14 तक की **अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन निष्कासन वाली अर्द्धअभिक्रियाओं को 'ऑक्सीकरण अभिक्रिया' तथा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करनेवाली अर्द्धअभिक्रिया को 'अपचयन अभिक्रिया' कहते हैं।** यहाँ यह बताना प्रासंगिक होगा कि स्पीशीज़ के आपसी व्यवहार की पारंपरिक अवधारणा तथा इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के परस्पर मिलाने से ही ऑक्सीकरण और अपचयन की नई परिभाषा प्राप्त हुई है। 8.12 से 8.14 तक की अभिक्रियाओं में सोडियम, जिसका ऑक्सीकरण होता है, **अपचायक** के रूप में कार्य करता है, क्योंकि यह क्रिया करनेवाले प्रत्येक तत्त्व को इलेक्ट्रॉन देकर अपचयन में सहायता देता है। क्लोरीन, ऑक्सीजन तथा सल्फर अपचयित हो रहे हैं और **ऑक्सीकारक** का कार्य करते हैं, क्योंकि ये सोडियम द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉन स्वीकार करते हैं। सारांश रूप में हम यह कह सकते हैं–

ऑक्सीकरण : किसी स्पीशीज़ द्वारा इलेक्ट्रॉन का निष्कासन

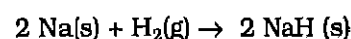
अपचयन : किसी स्पीशीज़ द्वारा इलेक्ट्रॉन की प्राप्ति

ऑक्सीकारक: इलेक्ट्रॉनग्राही अभिकारक

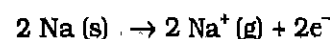
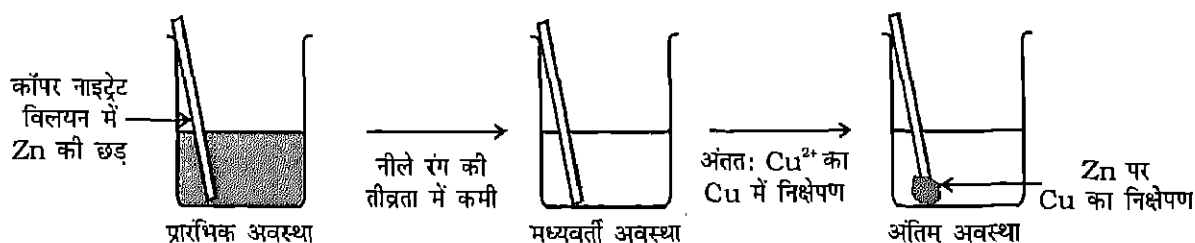
अपचायक : इलेक्ट्रॉनदाता अभिकारक

उदाहरण 8.2

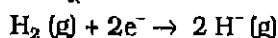
निम्नलिखित अभिक्रिया एक अपचयोपचय अभिक्रिया है, औचित्य बताइए–

$2\ Na(s) + H_2(g) \rightarrow 2\ NaH\ (s)$

हल

क्योंकि उपरोक्त अभिक्रिया में बननेवाला यौगिक एक आयनिक पदार्थ है, जिसे Na^+H^- से प्रदर्शित किया जा सकता है, अतः इसकी अर्द्धअभिक्रिया इस प्रकार होगी–

$2\ Na\ (s) \rightarrow 2\ Na^+\ (g) + 2e^-$

चित्र 8.1 बीकर में रखे कॉपर नाइट्रेट तथा ज़िंक के बीच होनेवाली अपचयोपचय अभिक्रिया

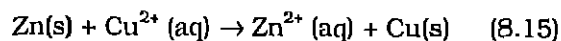
तथा दूसरी

$H_2 (g) + 2e^- \rightarrow 2 H^- (g)$

इस अभिक्रिया का दो अर्द्धअभिक्रियाओं में विभाजन, सोडियम के ऑक्सीकरण तथा हाइड्रोजन के अपचयन का प्रदर्शन करता है। इस पूरी अभिक्रिया को अपचयोपचय अभिक्रिया कहते हैं।

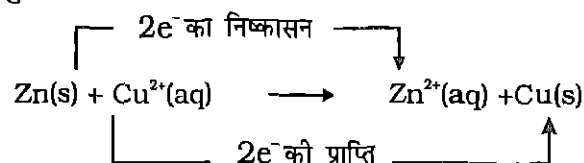
8.2.1 प्रतियोगी इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण अभिक्रियाएँ

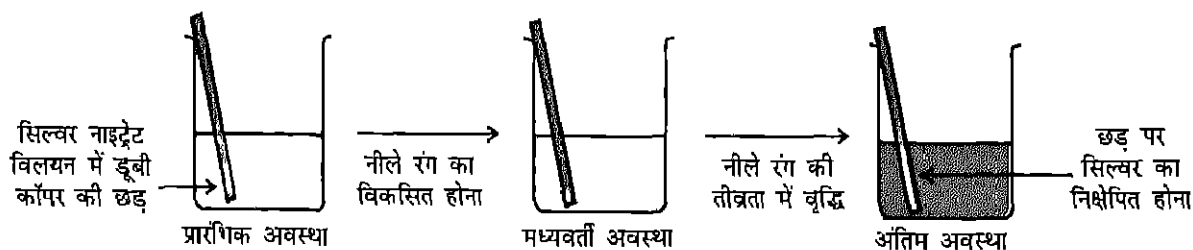
जैसा चित्र 8.1 में दर्शाया गया है, ज़िंक धातु की एक पट्टी को एक घंटे के लिए कॉपर नाइट्रेट के जलीय विलयन में रखा गया है। आप देखेंगे कि धातु की पट्टी पर कॉपर धातु की लाल रंग की परत जम जाती है तथा विलयन का नीला रंग गायब हो जाता है। ज़िंक आयन Zn^{2+} का उत्पाद के रूप में बनना Cu^{2+} के रंग के विलुप्त होने से लिया जा सकता है। यदि Zn^{2+} वाले रंगहीन घोल में हाइड्रोजन सल्फाइड गैस गुजारें, तो ज़िंक सल्फाइड ZnS अवक्षेप का सफेद रंग अमोनिया द्वारा विलयन को क्षारीय करके देखा जा सकता है।

ज़िंक धातु तथा कॉपर नाइट्रेट के जलीय घोल के बीच होनेवाली अभिक्रिया निम्नलिखित है–

$$Zn(s) + Cu^{2+} (aq) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + Cu(s) \quad (8.15)$$

अभिक्रिया 8.15 में ज़िंक से इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन से Zn^{2+} बनता है। इसलिए ज़िंक का ऑक्सीकरण होता है। स्पष्ट है कि इलेक्ट्रॉनों के निष्कासन से ज़िंक का ऑक्सीकरण हो रहा है, तो किसी वस्तु का इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करने से अपचयन भी हो रहा है। ज़िंक द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉनों की प्राप्ति से कॉपर आयन अपचयित हो रहा है। अभिक्रिया 8.15 को हम इस प्रकार दुबारा लिख सकते हैं–

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \xrightarrow{} Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

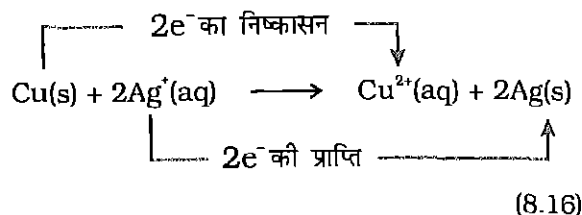
($2e^-$ का निष्कासन: Zn(s) से Zn^{2+}(aq); $2e^-$ की प्राप्ति: Cu^{2+}(aq) से Cu(s))

अब हम समीकरण 8.15 द्वारा दर्शाई गई अभिक्रिया की साम्यावस्था का अध्ययन करेंगे। इसके लिए हम कॉपर धातु की पट्टी को ज़िंक सल्फेट के घोल में डुबोकर रखते हैं। कोई भी प्रतिक्रिया दिखलाई नहीं देती और न ही Cu^{2+} का वह परीक्षण सफल होता है, जिसमें विलयन में H_2S गैस प्रवाहित करने पर क्युपरिक सल्फाइड CuS अवक्षेप का काला रंग मिलता है। यह परीक्षण बहुत संवेदनशील है, परंतु फिर भी Cu^{2+} आयन का बनना नहीं देखा जा सकता है। इससे हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि अभिक्रिया 8.15 की साम्यावस्था की अनुकूलता उत्पादों की ओर है। आइए, अब हम कॉपर धातु तथा सिल्वर नाइट्रेट के जलीय विलयन के बीच होनेवाली अभिक्रिया को चित्र 8.2 में दर्शाई गई व्यवस्था के अनुसार घटित करें।

आयन बनने के कारण घोल का रंग नीला हो जाता है, जो निम्नलिखित अभिक्रिया के कारण है–

चित्र 8.2 एक बीकर में कॉपर धातु व सिल्वर नाइट्रेट के जलीय विलयन के बीच होने वाली अपचयोपचय अभिक्रिया

2e⁻ का निष्कासन

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

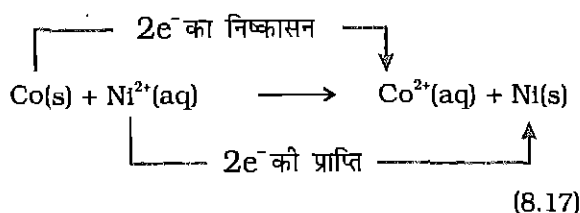
2e⁻ की प्राप्ति

(8.16)

यहाँ Cu(s) का Cu^{2+} में ऑक्सीकरण होता है तथा Ag^+ का Ag(s) में अपचयन हो रहा है। साम्यावस्था Cu^{2+}(aq) तथा Ag(s) उत्पादों की दिशा में बहुत अनुकूल है। विषमता के तौर पर निकैल सल्फेट के घोल में रखी गई कोबाल्ट धातु के बीच अभिक्रिया का तुलनात्मक अध्ययन करें। यहाँ निम्नलिखित अभिक्रिया घटित हो रही है–

2e⁻ का निष्कासन

$$Co(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + Ni(s)$$

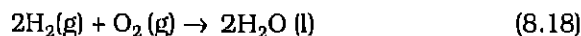
2e⁻ की प्राप्ति

(8.17)

रासायनिक परीक्षणों से यह विदित होता है कि साम्यावस्था की स्थिति में Ni^{2+}(aq) व Co^{2+}(aq) दोनों की सांद्रता मध्यम होती है। यह परिस्थिति न तो अभिकारकों (Co (s), न Ni^{2+} (aq)), न ही उत्पादों (Co^{2+}(aq) और न Ni (s)) के पक्ष में है।

इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने के लिए यह प्रतियोगिता प्रसंगवश हमें अम्लों के बीच होनेवाली प्रोटॉन निष्कासन की प्रतियोगिता की याद दिलाती है। इस समरूपता के अनुसार इलेक्ट्रॉन निष्कासन की प्रवृत्ति पर आधारित धातुओं तथा उनके आयनों की एक सूची उसी प्रकार तैयार कर सकते हैं, जिस प्रकार अम्लों की प्रबलता की सूची तैयार की जाती है। वास्तव में हमने कुछ तुलनाएँ भी की हैं। हम यह जान गए हैं कि ज़िंक कॉपर को तथा कॉपर सिल्वर को इलेक्ट्रॉन देता है। इसलिए इलेक्ट्रॉन निष्कासन-क्षमता का क्रम Zn > Cu > Ag हुआ। हम इस क्रम को विस्तृत करना चाहेंगे, ताकि **धातु सक्रियता सीरीज़ अथवा विद्युत् रासायनिक सीरीज़** बना सकें। विभिन्न धातुओं के बीच इलेक्ट्रॉनों की प्रतियोगिता की सहायता से हम ऐसे सेल बना सकते हैं, जो विद्युत् ऊर्जा का स्रोत हों। इन सेलों को 'गैलवेनिक सेल' कहते हैं। इनके बारे में हम अगली कक्षा में विस्तार से पढ़ेंगे।

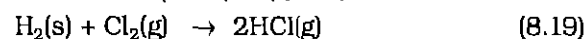
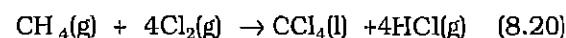
8.3 ऑक्सीकरण-संख्या

निम्नलिखित अभिक्रिया, जिसमें हाइड्रोजन ऑक्सीजन से संयोजन करके जल बनाता है, इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण का एक अल्पविदित उदाहरण है–

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \quad (8.18)$$

यद्यपि यह एक सरल तरीका तो नहीं है, फिर भी हम यह सोच सकते हैं कि H_2 अणु में H परमाणु उदासीन (शून्य) स्थिति से H_2O में धन् स्थिति प्राप्त करता है। ऑक्सीजन परमाणु O_2 में शून्य स्थिति से द्विऋणी स्थिति प्राप्त करते हैं। यह माना गया है कि H से O की ओर इलेक्ट्रॉन स्थानांतरित हो गया है। परिणामस्वरूप H_2 का ऑक्सीकरण तथा O_2 का अपचयन हो गया है। बाद में हम यह पाएँगे कि यह आवेश स्थानांतरण आंशिक रूप से ही होता है। यह बेहतर होगा कि इसे इलेक्ट्रॉन विस्थापन (शिफ्ट) से दर्शाया जाए, न कि H द्वारा इलेक्ट्रॉन निष्कासन तथा O द्वारा इलेक्ट्रॉन की प्राप्ति। यहाँ समीकरण 8.18 के बारे में जो कुछ कहा गया है, वही अन्य सहसंयोजक यौगिकों वाली अन्य अभिक्रियाओं के बारे में कहा जा सकता है। इनके दो उदाहरण हैं–

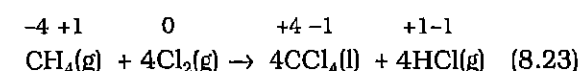
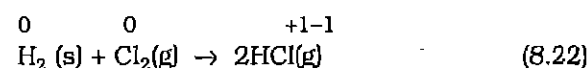
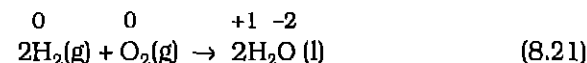
$$H_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) \quad (8.19)$$

और

$$CH_4(g) + 4Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(l) + 4HCl(g) \quad (8.20)$$

सहसंयोजक यौगिकों के उत्पाद की अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन विस्थापन को ध्यान में रखकर ऑक्सीकरण-संख्या विधि का विकास किया गया है, ताकि अपचयोपचय अभिक्रियाओं का रिकॉर्ड रखा जा सके। इस विधि में यह माना गया है कि कम ऋणविद्युत् परमाणु से अधिक ऋणविद्युत् तथा इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण पूरी तरह से हो जाता है। उदाहरणार्थ–8.18 से 8.20 तक के समीकरणों को हम दोबारा इस प्रकार लिखते हैं। यहाँ के सभी परमाणुओं पर आवेश भी दर्शाया गया है–

$$\overset{0}{2H_2}(g) + \overset{0}{O_2}(g) \rightarrow 2\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}(l) \quad (8.21)$$

$$\overset{0}{H_2}(s) + \overset{0}{Cl_2}(g) \rightarrow 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}(g) \quad (8.22)$$

$$\overset{-4}{C}\overset{+1}{H_4}(g) + 4\overset{0}{Cl_2}(g) \rightarrow 4\overset{+4}{C}\overset{-1}{Cl_4}(l) + 4\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}(g) \quad (8.23)$$

इसपर बल दिया जाए कि इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण की कल्पना केवल लेखा-जोखा रखने के लिए की गई है। इस एकक में आगे चलने पर स्पष्ट हो जाएगा कि यह अपचयोपचय *अभिक्रियाओं को सरलता से दर्शाती है।*

किसी यौगिक में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या उसकी ऑक्सीकरण स्थिति को दर्शाती है, जिसे इस नियम के आधार पर किया जाता है कि सहसंयोजक आबंधन में इलेक्ट्रॉन केवल अधिक वैद्युत-ऋणी तत्त्व से संबद्ध होता है।

इसे हमेशा याद रखना या जान लेना संभव नहीं है कि

यौगिक में कौन सा तत्त्व अधिक वैद्युत-ऋणी है। इसलिए यौगिक/आयन के किसी तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या का मान जानने के लिए कुछ नियम बनाए गए हैं। यदि किसी अणु/आयन में किसी तत्त्व के दो अथवा दो से अधिक परमाणु उपस्थित हों, (जैसे $Na_2S_2O_3$ / $Cr_2O_7^{2-}$) तो उस तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या उसके सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण-संख्या की औसत होगी। अब हम ऑक्सीकरण-संख्या की गणना के निम्नलिखित नियमों को बताएँगे–

1. तत्त्वों में स्वतंत्र या असंयुक्त दशा में प्रत्येक परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या शून्य होती है। प्रत्यक्षतः H_2, O_2, Cl_2, O_3, P_4, S_8, Na, Mg तथा Al में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण-संख्या समान रूप से शून्य है।
2. केवल एक परमाणु वाले आयनों में परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या उस आयन में स्थित आवेश का मान है। इस प्रकार Na^+ आयन की ऑक्सीकरण-संख्या +1, Mg^{2+} आयन की +2, Fe^{3+}आयन की +3, Cl^- आयन की –1 तथा O^{2-} आयन की –2 है। सभी क्षार धातुओं की उनके यौगिकों में ऑक्सीकरण-संख्या +1 होती है तथा सभी क्षारीय मृदा धातुओं की ऑक्सीकरण-संख्या +2 होती है। ऐलुमीनियम की उसके यौगिकों में ऑक्सीकरण-संख्या सामान्यतः +3 मानी जाती है।
3. अधिकांश यौगिकों में ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण-संख्या –2 होती है। हमें दो प्रकार के अपवाद मिलते हैं। पहला–परॉक्साइडों तथा सुपर ऑक्साइडों में और उन यौगिकों में, जहाँ ऑक्सीजन के परमाणु एक-दूसरे से सीधे-सीधे जुड़े रहते हैं। परॉक्साइडों (जैसे–H_2O_2, NO_2O_2) में प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु ऑक्सीकरण-संख्या –1 है। सुपर ऑक्साइड (जैसे–KO_2 RbO_2 में प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु के लिए ऑक्सीकरण-संख्या –½ निर्धारित की गई है। दूसरा अपवाद बहुत दुर्लभ है, जिसमें ऑक्सीजन डाइफ्लुओराइड (OF_2)तथा डाइऑक्सीजन डाइफ्लुओराइड (O_2F_2) जैसे यौगिकों में ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण-संख्या क्रमशः +2 तथा +1 है। यह संख्या ऑक्सीजन की आबंधन स्थिति पर निर्भर है, लेकिन यह सदैव धनात्मक ही होगी।
4. हाइड्रोजन की ऑक्सीकरण-संख्या +1 होती है। केवल उस दशा को छोड़कर, जहाँ धातुएँ इससे द्विअंगी यौगिक बनाती हैं (केवल दो तत्त्वों वाले यौगिक)। उदाहरण के लिए LiH, NaH तथा CaH_2 में हाइड्रोजन की ऑक्सीकरण-संख्या 1 है।
5. सभी यौगिकों में फ्लुओरीन की ऑक्सीकरण-संख्या 1 होती है। यौगिकों में हैलाइड आयनों के अन्य हैलोजनों (Cl, Br, तथा I) की ऑक्सीकरण-संख्या भी –1 है। क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन जब ऑक्सीजन से संयोजित होते हैं, तो इनकी ऑक्सीकरण-संख्या धनात्मक होती है। उदाहरणार्थ–ऑक्सीअम्लों तथा ऑक्सीएनायनों में।
6. यौगिक में सभी परमाणुओं की ऑक्सीकारक-संख्याओं का बीजीय योग शून्य ही होता है। बहुपरमाणुक आयनों में इसके सभी परमाणुओं की ऑक्सीकरण-संख्या का बीजीय योग उस आयन के आवेश के बराबर होता है। इस तरह $(CO_3)^{2-}$ में तीनों ऑक्सीजन तथा एक कार्बन परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्याओं का योग –2 ही होगा।

इन नियमों के अनुपालन से अणु या आयन में उपस्थित अपेक्षित इच्छित तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या हम ज्ञात कर सकते हैं। यह स्पष्ट है कि धात्विक तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या धनात्मक होती है तथा अधात्विक तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या धनात्मक या ऋणात्मक होती है। संक्रमण धातु तत्त्व अनेक धनात्मक ऑक्सीकरण-संख्या दर्शाते हैं। पहले दो वर्गों के परमाणुओं के लिए उनकी वर्ग-संख्या ही उनकी उच्चतम ऑक्सीकरण-संख्या होगी तथा अन्य वर्गों में यह वर्ग-संख्या में से 10 घटाकर होगी। इसका अर्थ यह है कि किसी तत्त्व के परमाणु की उच्चतम ऑक्सीकरण-संख्या आवर्तसारणी में आवर्त में सामान्यतः बढ़ती जाती है। तीसरे आवर्त में ऑक्सीकरण-संख्या 1 से 7 तक बढ़ती है, जैसा निम्नलिखित यौगिकों के तत्त्वों द्वारा इंगित किया गया है।

ऑक्सीकरण-संख्या के स्थान पर ऑक्सीकरण-अवस्था पद का प्रयोग भी कई बार किया जाता है। अतः CO_2 में कार्बन की ऑक्सीकरण-अवस्था +4 है, जो इसकी ऑक्सीकरण-संख्या भी है। इसी प्रकार ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण अवस्था –2 है। इसका तात्पर्य यह है कि तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या

वर्ग	1	2	13	14	15	16	17
तत्त्व	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
यौगिक	NaCl	$MgSO_4$	AlF_3	$SiCl_4$	P_4O_{10}	SF_6	$HClO_4$
तत्त्व की अधिकतम समूह ऑक्सीकरण-संख्या/अवस्था	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7

उसकी ऑक्सीकरण-अवस्था को दर्शाती है। जर्मन रसायनज्ञ अल्फ्रेड स्टॉक के अनुसार यौगिकों में धातु की ऑक्सीकरण-अवस्था को रोमन संख्यांक में कोष्ठक में लिखा जाता है। इसे **स्टॉक संकेतन** कहा जाता है। इस प्रकार ऑरस क्लोराइड तथा ऑरिक क्लोराइड को Au(I)Cl और Au(III)Cl_3 लिखा जाता है। इसी प्रकार स्टेनस क्लोराइड तथा स्टेनिक क्लोराइड को Sn(II)Cl_2 और Sn(IV)Cl_4 लिखा जाता है। ऑक्सीकरण-संख्या में परिवर्तन को ऑक्सीकरण अवस्था में परिवर्तन के रूप में माना जाता है, जो यह पहचानने में भी सहायता देता है कि स्पीशीज़ ऑक्सीकृत अवस्था में है या अपचित अवस्था में इस प्रकार Hg(II)Cl_2 की अपचित अवस्था Hg_2(I)Cl_2 है।

उदाहरण 8.3

स्टॉक संकेतन का उपयोग करते हुए निम्नलिखित यौगिकों को निरूपित कीजिए–

$HAuCl_4$, Tl_2O, FeO, Fe_2O_3, CuI, CuO, MnO तथा MnO_2

हल

ऑक्सीकरण-संख्या की गणना के विभिन्न नियमों के अनुसार प्रत्येक धातु की ऑक्सीकरण-संख्या इस प्रकार है–

$HAuCl_4$	→	Au की 3
Tl_2O	→	Tl की 1
FeO	→	Fe की 2
Fe_2O_3	→	Fe की 3
CuI	→	Cu की 1
CuO	→	Cu की 2
MnO	→	Mn की 2
MnO_2	→	Mn की 4

इसलिए इन यौगिकों का निरूपण इस प्रकार है–

HAu(III)Cl_4, Tl_2(I)O, Fe(II)O, Fe_2(III)O_3, Cu(I)I, Cu(II)O, Mn(II)O, Mn(IV)O_2

ऑक्सीकरण-संख्या के विचार का प्रयोग ऑक्सीकरण, अपचयन, ऑक्सीकारक, अपचायक तथा अपचयोपचय अभिक्रिया को परिभाषित करने के लिए होता है। संक्षेप में हम यह कह सकते हैं–

ऑक्सीकरण : दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि।

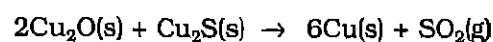
अपचयन : दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में ह्रास।

ऑक्सीकारक : वह अभिकारक, जो दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि करे। ऑक्सीकारकों को 'ऑक्सीडेंट' भी कहते हैं।

अपचायक : वह अभिकारक, जो दिए गए पदार्थ में तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या में कमी करे। इन्हें **रिडक्टेंट** भी कहते हैं।

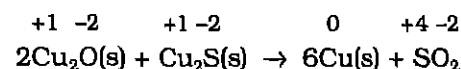
उदाहरण 8.4

सिद्ध कीजिए कि निम्नलिखित अभिक्रिया अपचयोपचय अभिक्रिया है–

$$2Cu_2O(s) + Cu_2S(s) \rightarrow 6Cu(s) + SO_2(g)$$

उन स्पीशीज़ की पहचान कीजिए, जो ऑक्सीकृत तथा अपचयित हो रही हैं, जो ऑक्सीडेंट और रिडक्टेंट की तरह कार्य कर रही हैं।

हल

आइए, इस अभिक्रिया के सभी अभिकारकों की ऑक्सीकरण-संख्या लिखें, जिसके परिणामस्वरूप हम पाते हैं–

$$2\overset{+1}{Cu_2}\overset{-2}{O}(s) + \overset{+1}{Cu_2}\overset{-2}{S}(s) \rightarrow 6\overset{0}{Cu}(s) + \overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2}$$

इससे हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि इस अभिक्रिया में कॉपर का +1 अवस्था से शून्य ऑक्सीकरण अवस्था तक अपचयन तथा सल्फर का –2 से +4 तक ऑक्सीकरण हो रहा है। इसलिए उपरोक्त अभिक्रिया अपचयोपचय अभिक्रिया है। इसके अतिरिक्त Cu_2S में सल्फर की ऑक्सीकरण-संख्या की वृद्धि में Cu_2O सहायक है। अतः Cu(I) ऑक्सीडेंट हुआ तथा Cu_2S का सल्फर स्वयं Cu_2S और Cu_2O में कॉपर की ऑक्सीकरण-संख्या की कमी में सहायक है। अतः Cu_2S रिडक्टेंट हुआ।

8.3.1 अपचयोपचय अभिक्रियाओं के प्रारूप

1. योग अभिक्रियाएँ

योग अभिक्रिया को इस प्रकार लिखा जाता है– $A + B \rightarrow C$। ऐसी अभिक्रियाओं की अपचयोपचय अभिक्रिया होने के लिए A या B में से एक को या दोनों को तत्त्व रूप में ही होना चाहिए। ऐसी सभी दहन अभिक्रियाएँ, जिनमें तत्त्व रूप में ऑक्सीजन या अन्य अभिक्रियाएँ संपन्न होती है तथा ऐसी

अभिक्रियाएँ, जिनमें डाइऑक्सीजन से अतिरिक्त दूसरे तत्त्वों का उपयोग हो रहा है, 'अपचयोपचय अभिक्रियाएँ' कहलाती हैं। इस श्रेणी के कुछ महत्त्वपूर्ण उदाहरण हैं–

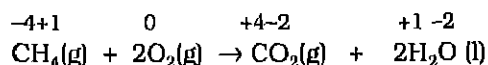
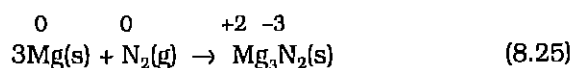
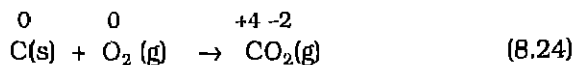
0 0 +4 –2

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad (8.24)$$

0 0 +2 –3

$$3Mg(s) + N_2(g) \rightarrow Mg_3N_2(s) \quad (8.25)$$

–4+1 0 +4–2 +1 –2

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

2. अपघटन अभिक्रियाएँ

अपघटन अभिक्रियाएँ संयोजन अभिक्रियाओं के विपरीत होती हैं। विशुद्ध रूप से अपघटन अभिक्रियाओं के अंतर्गत यौगिक दो या अधिक भागों में विखंडित होता है, जिसमें कम से कम एक तत्त्व रूप में होता है। इस श्रेणी की अभिक्रियाओं के उदाहरण हैं–

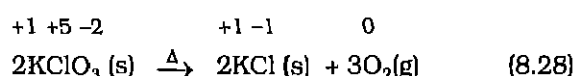
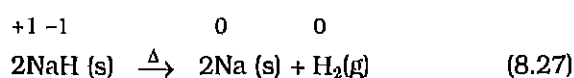
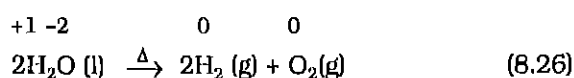
+1 –2 0 0

$$2H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} 2H_2(g) + O_2(g) \quad (8.26)$$

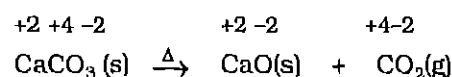
+1 –1 0 0

$$2NaH(s) \xrightarrow{\Delta} 2Na(s) + H_2(g) \quad (8.27)$$

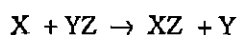
+1 +5 –2 +1 –1 0

$$2KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2KCl(s) + 3O_2(g) \quad (8.28)$$

ध्यान से देखने पर हम पाते हैं कि योग अभिक्रियाओं में मेथैन के हाइड्रोजन की तथा अभिक्रिया (8.28) में पोटैशियम क्लोरेट के पोटैशियम की ऑक्सीकरण-संख्या में कोई परिवर्तन नहीं होता। यहाँ यह बात भी ध्यान देने योग्य है कि सभी अपघटन अभिक्रियाएँ अपचयोपचय नहीं होती हैं, जैसे–

+2 +4 –2 +2 –2 +4–2

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

3. विस्थापन अभिक्रियाएँ

विस्थापन अभिक्रियाओं में यौगिक के आयन (या परमाणु) दूसरे तत्त्व के आयन (या परमाणु) द्वारा विस्थापित हो जाते हैं। इसे इस प्रकार प्रदर्शित किया जाता है–

$$X + YZ \rightarrow XZ + Y$$

विस्थापन अभिक्रियाएँ दो प्रकार की होती हैं– धातु विस्थापन तथा अधातु विस्थापन।

(अ) धातु विस्थापन : यौगिक में एक धातु दूसरी धातु को मुक्त अवस्था में विस्थापित कर सकती है। खंड 8.2.1 के अंतर्गत हम इस प्रकार की अभिक्रियाओं का अध्ययन कर चुके हैं। धातु विस्थापन अभिक्रियाओं का उपयोग धातुकर्मीय प्रक्रमों में, अयस्कों में यौगिकों से शुद्ध धातु प्राप्त करने के लिए होता है। इनके कुछ उदाहरण हैं–

+2+4–2 0 0 +2+4–2

$$CuSO_4(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + ZnSO_4(aq) \quad (8.29)$$

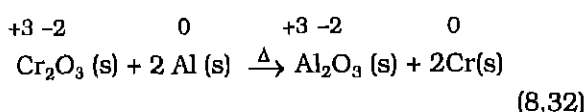
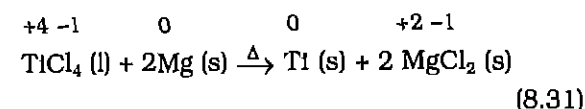
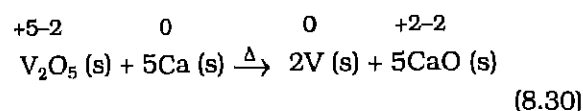
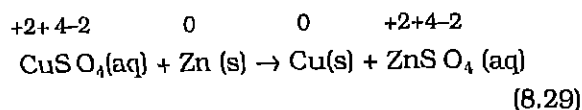
+5–2 0 0 +2–2

$$V_2O_5(s) + 5Ca(s) \xrightarrow{\Delta} 2V(s) + 5CaO(s) \quad (8.30)$$

+4 –1 0 0 +2 –1

$$TiCl_4(l) + 2Mg(s) \xrightarrow{\Delta} Ti(s) + 2MgCl_2(s) \quad (8.31)$$

+3 –2 0 +3 –2 0

$$Cr_2O_3(s) + 2Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2Cr(s) \quad (8.32)$$

इन सभी में अपचायक धातु अपचित धातु की अपेक्षा श्रेष्ठ अपचायक है, जिनकी इलेक्ट्रॉन निष्कासन-क्षमता अपचित धातु की तुलना में अधिक है।

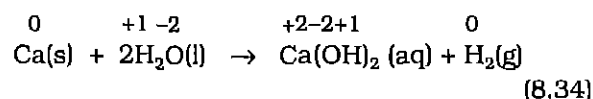
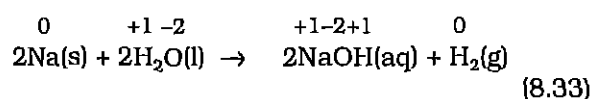
(ब) अधातु विस्थापन : अधातु विस्थापन अपचयोपचय अभिक्रियाओं में हाइड्रोजन विस्थापन, ऑक्सीजन विस्थापन आदि दुर्लभ अभिक्रियाएँ शामिल हैं।

सभी क्षार धातुएँ तथा कुछ क्षार मृदा धातुएँ (Ca, Sr या Ba) श्रेष्ठ रिडक्टेंट हैं, जो शीतल जल से हाइड्रोजन का विस्थापन कर देती हैं।

0 +1 –2 +1–2+1 0

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g) \quad (8.33)$$

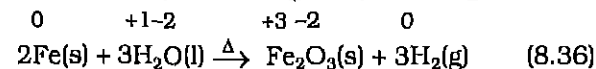
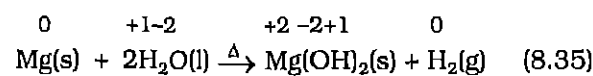
0 +1 –2 +2–2+1 0

$$Ca(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + H_2(g) \quad (8.34)$$

मैग्नीशियम, आयरन आदि कम सक्रिय धातुएँ भाप से डाइहाइड्रोजन गैस का उत्पादन करती हैं।

0 +1–2 +2 –2+1 0

$$Mg(s) + 2H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} Mg(OH)_2(s) + H_2(g) \quad (8.35)$$

0 +1–2 +3 –2 0

$$2Fe(s) + 3H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \quad (8.36)$$

बहुत सी धातुएँ, जो शीतल जल से क्रिया नहीं करतीं, अम्लों से हाइड्रोजन को विस्थापित कर सकती हैं। अम्लों से डाइहाइड्रोजन उन धातुओं द्वारा भी उत्पादित होती हैं, जो भाप से क्रिया नहीं करतीं। केडमियम तथा टिन इसी प्रकार की धातुओं के उदाहरण हैं। अम्लों से हाइड्रोजन के विस्थापन के कुछ उदाहरण हैं–

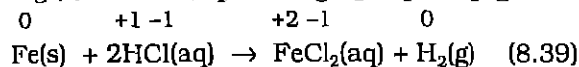
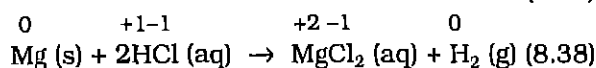
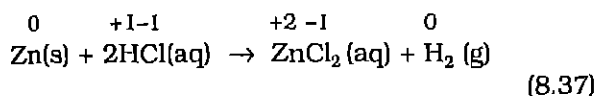
0 +1–1 +2 –1 0

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g) \quad (8.37)$$

0 +1–1 +2 –1 0

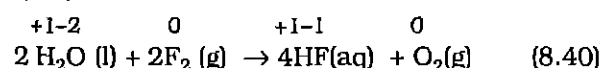
$$Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g) \quad (8.38)$$

0 +1 –1 +2 –1 0

$$Fe(s) + 2HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g) \quad (8.39)$$

8.37 से 8.39 तक की अभिक्रियाएँ प्रयोगशाला में डाइहाइड्रोजन गैस तैयार करने में उपयोगी हैं। हाइड्रोजन गैस की निकास की गति धातुओं की सक्रियता की परिचायक है, जो Fe जैसी कम सक्रिय धातुओं में न्यूनतम तथा Mg जैसी अत्यंत सक्रिय धातुओं के लिए उच्चतम होती है। सिल्वर (Ag), गोल्ड (Au) आदि धातुएँ, जो प्रकृति में प्राकृत अवस्था में पाई जाती हैं, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से भी क्रिया नहीं करती हैं।

खंड 8.2.1 में हम यह चर्चा कर चुके हैं कि ज़िंक (Zn), कॉपर (Cu) तथा सिल्वर (Ag) धातुओं की इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति उनका अपचायक क्रियाशीलता-क्रम Zn > Cu > Ag दर्शाती है। धातुओं के समान हैलोजनों की सक्रियता श्रेणी का अस्तित्त्व है। आवर्त सारणी के 17वें वर्ग में फ्लुओरीन से आयोडीन तक नीचे जाने पर इन तत्त्वों की ऑक्सीकारक क्रियाशीलता शिथिल होती जाती है। इसका अर्थ यह हुआ कि फ्लुओरीन इतनी सक्रिय है कि यह विलयन से क्लोराइड, ब्रोमाइड या आयोडाइड आयन विस्थापित कर सकती है। वास्तव में फ्लुओरीन की सक्रियता इतनी अधिक है कि यह जल से क्रिया करके उससे ऑक्सीजन विस्थापित कर देती है।

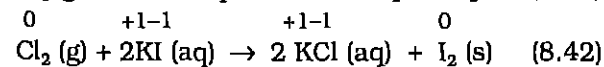
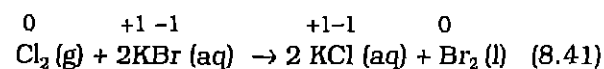
+1–2 0 +1–1 0

$$2H_2O(l) + 2F_2(g) \rightarrow 4HF(aq) + O_2(g) \quad (8.40)$$

यही कारण है कि क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन की फ्लुओरीन द्वारा विस्थापन अभिक्रियाएँ सामान्यत: जलीय विलयन में घटित नहीं करते हैं। दूसरी ओर ब्रोमाइड तथा आयोडाइड आयनों को उनके जलीय विलयनों से क्लोरीन इस प्रकार विस्थापित कर सकती है–

0 +1 –1 +1–1 0

$$Cl_2(g) + 2KBr(aq) \rightarrow 2KCl(aq) + Br_2(l) \quad (8.41)$$

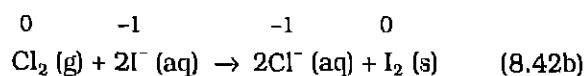
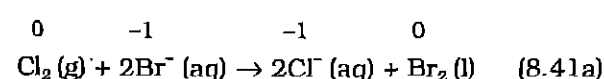
0 +1–1 +1–1 0

$$Cl_2(g) + 2KI(aq) \rightarrow 2KCl(aq) + I_2(s) \quad (8.42)$$

Br_2 तथा I_2 के रंगीन तथा CCl_4 में विलेय होने के कारण इनको विलयन के रंग द्वारा आसानी से पहचाना जा सकता है। उपरोक्त अभिक्रियाओं को आयनिक रूप में इस प्रकार लिख सकते हैं–

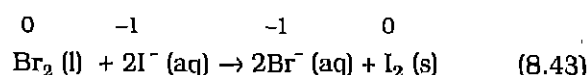
0 –1 –1 0

$$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + Br_2(l) \quad (8.41a)$$

0 –1 –1 0

$$Cl_2(g) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + I_2(s) \quad (8.42b)$$

प्रयोगशाला में Br^- तथा I^- की परीक्षण-विधि, जिसका प्रचलित नाम 'परत परीक्षण' (Layer test) है, का आधार अभिक्रियाएँ 8.41 तथा 8.42 हैं। यह बताना अप्रासंगिक नहीं होगा कि इसी प्रकार विलयन में ब्रोमीन आयोडाइड आयन का विस्थापन कर सकती है।

0 –1 –1 0

$$Br_2(l) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Br^-(aq) + I_2(s) \quad (8.43)$$

हैलोजेन विस्थापन की अभिक्रियाओं का औद्योगिक अनुप्रयोग होता है। हैलाइडों से हैलोजेन की प्राप्ति के लिए ऑक्सीकरण विधि की आवश्यकता होती है, जिसे निम्नलिखित अभिक्रिया से दर्शाते हैं–

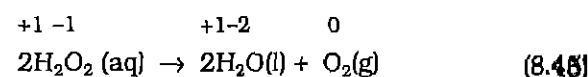
$$2X^- \rightarrow X_2 + 2e^- \quad (8.44)$$

यहाँ X हैलोजेन तत्त्व को प्रदर्शित करता है। यद्यपि रासायनिक साधनों द्वारा Cl^-, Br^- तथा I^- को ऑक्सीकृत करने के लिए शक्तिशाली अभिकारक फ्लुओरीन उपलब्ध है, परंतु F^- को F_2 में बदलने के लिए कोई भी रासायनिक साधन संभव नहीं है। F^- से F_2 प्राप्त करने के लिए केवल विद्युत्-अपघटन द्वारा ऑक्सीकरण ही एक साधन है, जिसका अध्ययन आप आगे चलकर करेंगे।

4. असमानुपातन अभिक्रियाएँ

असमानुपातन अभिक्रियाएँ विशेष प्रकार की अपचयोपचय अभिक्रियाएँ हैं। असमानुपातन अभिक्रिया में तत्त्व की एक ऑक्सीकरण अवस्था एक साथ ऑक्सीकृत तथा अपचयित होती है। असमानुपातन अभिक्रिया में सक्रिय पदार्थ का एक तत्त्व कम से कम तीन ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्राप्त कर सकता है। क्रियाशील पदार्थ में यह तत्त्व माध्यमिक ऑक्सीकरण अवस्था में होता है तथा रासायनिक परिवर्तन में उस तत्त्व की उच्चतर तथा निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्राप्त होती हैं। हाइड्रोजन परॉक्साइड का अपघटन एक परिचित उदाहरण है, जहाँ ऑक्सीजन तत्त्व का असमानुपातन होता है।

+1 –1 +1–2 0

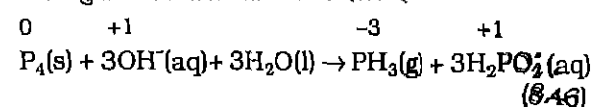
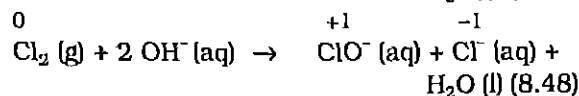
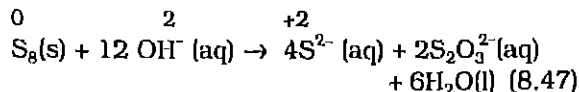
$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \quad (8.45)$$

यहाँ परॉक्साइड की ऑक्सीजन, जो -1 अवस्था में है, O_2 में शून्य अवस्था में तथा H_2O में –2 अवस्था में परिवर्तित हो जाती है ।

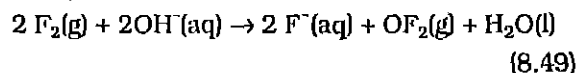
फॉस्फोरस, सल्फर तथा क्लोरीन का क्षारीय माध्यम में असमानुपातन निम्नलिखित ढंग से होता है -

0 +1 –3 +1

$$P_4(s) + 3OH^-(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow PH_3(g) + 3H_2PO_2^-(aq) \quad (8.46)$$

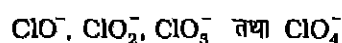
$$\overset{0}{S_8(s)} + 12\,OH^-(aq) \rightarrow \overset{2}{4S^{2-}}(aq) + \overset{+2}{2S_2O_3^{2-}}(aq) + 6H_2O(l) \quad (8.47)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow \overset{+1}{ClO^-}(aq) + \overset{-1}{Cl^-}(aq) + H_2O(l) \quad (8.48)$$

अभिक्रिया 8.48 घरेलू विरंजक के उत्पाद को दर्शाती है। अभिक्रिया में बननेवाला हाइपोक्लोराइट आयन (ClO^-) रंगीन धब्बों को ऑक्सीकृत करके रंगहीन यौगिक बनाता है। यह बताना रुचिकर होगा कि ब्रोमीन तथा आयोडीन द्वारा वही प्रकृति प्रदर्शित होती है, जो क्लोरीन द्वारा अभिक्रिया 8.48 में प्रदर्शित होती है, लेकिन क्षार से फ्लुओरीन की अभिक्रिया भिन्न ढंग से, अर्थात् इस प्रकार होती है–

$$2\,F_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2\,F^-(aq) + OF_2(g) + H_2O(l) \quad (8.49)$$

यह ध्यान देने की बात है कि अभिक्रिया 8.49 में निस्संदेह फ्लुओरीन जल से क्रिया करके कुछ ऑक्सीजन भी देती है। फ्लुओरीन द्वारा दिखाया गया भिन्न व्यवहार आश्चर्यजनक नहीं है, क्योंकि हमें ज्ञात है कि फ्लुओरीन सर्वाधिक विद्युत् ऋणी तत्त्व होने के कारण धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं कर सकती।

इसका तात्पर्य यह हुआ कि हैलोजेनों में फ्लुओरीन असमानुपातन प्रवृत्ति नहीं दर्शा सकती।

उदाहरण 8.5

इनमें से कौन सा स्पीशीज़ असमानुपातन प्रवृत्ति नहीं दर्शाती और क्यों?

ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- तथा ClO_4^-

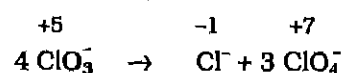
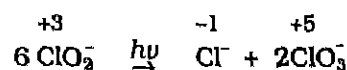
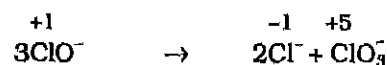
उन सभी स्पीशीज़ की अभिक्रियाएँ भी लिखिए, जो असमानुपातन दर्शाती है।

हल

क्लोरीन के उपरोक्त ऑक्सीजन आयनों में ClO_4^- असमानुपातन नहीं दर्शाती, क्योंकि इन ऑक्सोएनायनों में क्लोरीन अपनी उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्था +7 में उपस्थित है। शेष तीनों ऑक्सोएनायनों की असमानुपातन अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं–

$$\overset{+1}{3ClO^-} \rightarrow \overset{-1}{2Cl^-} + \overset{+5}{ClO_3^-}$$

$$\overset{+3}{6\,ClO_2^-} \xrightarrow{h\nu} \overset{-1}{Cl^-} + \overset{+5}{2ClO_3^-}$$

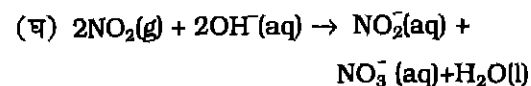
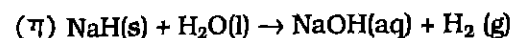
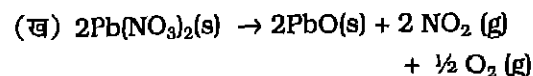
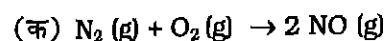
$$\overset{+5}{4\,ClO_3^-} \rightarrow \overset{-1}{Cl^-} + \overset{+7}{3\,ClO_4^-}$$

उदाहरण 8.6

निम्नलिखित अपचयोपचय अभिक्रियाओं को वर्गीकृत कीजिए –

(क) $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g)$

(ख) $2Pb(NO_3)_2(s) \rightarrow 2PbO(s) + 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$

(ग) $NaH(s) + H_2O(l) \rightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$

(घ) $2NO_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow NO_2^-(aq) + NO_3^-(aq) + H_2O(l)$

हल

अभिक्रिया 'क' का यौगिक नाइट्रिक ऑक्साइड तत्त्वों के संयोजन द्वारा बनता है। यह संयोजन अभिक्रिया का उदाहरण है। अभिक्रिया 'ख' में लेड नाइट्रेट तीन भागों में अपघटित होता है। इसलिए इस अभिक्रिया को अपघटन श्रेणी में वर्गीकृत करते हैं। अभिक्रिया 'ग' में जल में उपस्थित हाइड्रोजन का विस्थापन हाइड्राइड आयन द्वारा होने के फलस्वरुप डाइहाइड्रोजन गैस बनती है। इसलिए इसे 'विस्थापन अभिक्रिया' कहते हैं। अभिक्रिया 'घ' में NO_2 (+4 अवस्था) का NO_2^- (+3 अवस्था) तथा NO_3^- (+5 अवस्था) में असमानुपातन होता है। इसलिए यह अभिक्रिया असमानापातन अपचयोपचय अभिक्रिया है।

उदाहरण 8.7

निम्नलिखित अभिक्रियाएँ अलग ढंग से क्यों होती हैं?

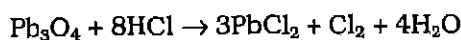
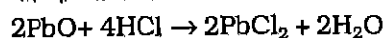
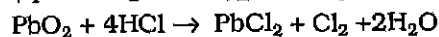
$Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$ तथा

$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$

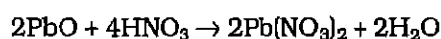
हल

वास्तव में Pb_3O_4, 2 मोल PbO तथा 1 मोल PbO_2 का रससमीकरणमिती मिश्रण है। PbO_2 में लेड की ऑक्सीकरण अवस्था +4 है, जबकि PbO में लेड की स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। PbO_2 इस प्रकार ऑक्सीडेंट (ऑक्सीकरण के रूप में) की भाँति अभिक्रिया कर सकता है। इसलिए HCl के क्लोराइड आयन को क्लोरीन में ऑक्सीकृत कर सकता है। हमें यह भी ध्यान में रखना चाहिए कि PbO एक क्षारीय ऑक्साइड है। इसलिए अभिक्रिया–

$Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$
को दो भागों में विभक्त कर सकते हैं। जैसे-

$2PbO + 4HCl \rightarrow 2PbCl_2 + 2H_2O$
(अम्ल-क्षार अभिक्रिया)

$\overset{+4}{Pb}O_2 + 4H\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Pb}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$
(अपचयोपचय अभिक्रिया)

चूँकि HNO_3 स्वयं एक ऑक्सीकारक है, अतः PbO_3 तथा HNO_3 के बीच होने वाली अम्ल-क्षार अभिक्रिया है-

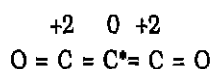
$$2PbO + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

इस अभिक्रिया में PbO_2 की HNO_3 के प्रति निष्क्रियता HCl से होने वाली अभिक्रिया से अलग होती है।

भिन्नात्मक ऑक्सीकरण-संख्या विरोधाभास

कभी-कभी हमें कुछ ऐसे यौगिक भी मिलते हैं, जिनमें किसी एक तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या भिन्नात्मक होती है। उदाहरणार्थ C_3O_2 (जहाँ कार्बन की ऑक्सीकरण-संख्या 4/3 है) Br_3O_8 (जहाँ ब्रोमीन की ऑक्सीकरण-संख्या 16/3 है) तथा $Na_2S_4O_6$ (जहाँ सल्फर की ऑक्सीकरण-संख्या 5/2 है)।

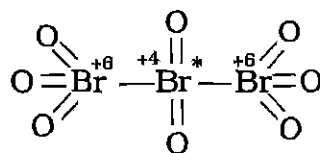
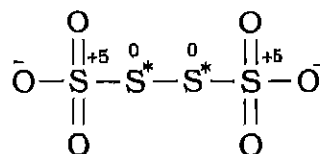
हमें यह ज्ञात है कि भिन्नात्मक ऑक्सीकरण-संख्या स्वीकार्य नहीं है, क्योंकि इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन/स्थानांतरण आंशिक नहीं हो सकता। वास्तव में भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रेक्षित किए जा रहे तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्याओं का औसत है तथा संरचना प्राचलों से ज्ञात होता है कि वह तत्त्व, जिसकी भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था होती है, अलग-अलग ऑक्सीकरण अवस्था में उपस्थित है। C_3O_2, Br_3O_8 तथा $S_4O_6^{2-}$ स्पीशीज़ की संरचनाओं में निम्नलिखित परिस्थितियाँ दिखती हैं-

(कार्बन सबॉक्साइड) C_3O_2 की संरचना है-

$$O = \overset{+2}{C} = \overset{0}{C^*} = \overset{+2}{C} = O$$

Br_3O_8 (ट्राइब्रोमोऑक्टोसाइड) की संरचना है-

$$\begin{array}{ccccc} O & & O & & O \\ & \diagdown & \| & \diagup & \\ O{=}\overset{+6}{Br} & - & \overset{+4}{Br^*} & - & \overset{+6}{Br}{=}O \\ & \diagup & \| & \diagdown & \\ O & & O & & O \end{array}$$

$S_4O_6^{2-}$ (टेट्रा थायोनेट) की संरचना है-

$$\begin{array}{c} O \quad\quad\quad\quad O \\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \bar{O}-\overset{+5}{S}-\overset{0}{S^*}-\overset{0}{S^*}-\overset{+5}{S}-\bar{O} \\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ O \quad\quad\quad\quad O \end{array}$$

प्रत्येक स्पीशीज़ के तारांकित परमाणु उसी तत्त्व के अन्य परमाणुओं से अलग ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है। इससे यह प्रतीत होता है कि C_3O_2 में दो कार्बन परमाणु +2 ऑक्सीकरण अवस्था में तथा तीसरा शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है और इनकी औसत संख्या 4/3 है। वास्तव में किनारे वाले दोनों कार्बनों की ऑक्सीकरण-संख्या +2 तथा बीच वाले कार्बन की शून्य है। इसी प्रकार Br_3O_8 में किनारे वाले दोनों प्रत्येक ब्रोमीन की ऑक्सीकरण अवस्था +6 है तथा बीच वाले ब्रोमीन परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +4 है। एक बार फिर औसत संख्या 16/3 वास्तविकता से दूर है। इसी प्रकार से स्पीशीज $S_4O_6^{2-}$ में किनारे वाले दोनों सल्फर +5 ऑक्सीकरण अवस्था तथा बीच वाले दोनों सल्फर परमाणु शून्य दर्शाते हैं। चारों सल्फर परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या का औसत 5/2 होगा, जबकि वास्तव में प्रत्येक सल्फर परमाणु की ऑक्सीकरण-संख्या क्रमशः +5,0,0 तथा +5 है।

इस प्रकार *हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था को हमें सावधानी से लेना चाहिए तथा वास्तविकता* ऑक्सीकरण-संख्या उसकी संरचना से ही प्रदर्शित होती है। इसके अतिरिक्त जब भी हमें किसी विशेष तत्त्व की भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था दिखे, तो हमें समझ लेना चाहिए कि यह केवल औसत ऑक्सीकरण अवस्था है। वास्तव में इस स्पीशीज़ विशेष में एक से अधिक पूर्णांक *ऑक्सीकरण अवस्थाएँ* हैं (जो केवल संरचना द्वारा दर्शाई जा सकती है)। Fe_3O_4, Mn_3O_4, Pb_3O_4 कुछ अन्य ऐसे यौगिक हैं, जो मिश्र ऑक्साइड हैं, जिनमें प्रत्येक धातु की भिन्नात्मक ऑक्सीकरण होती है। O_2^+ एवं O_2^- में भी भिन्नात्मक ऑक्सीकरण अवस्था पाई जाती है। यह क्रमशः +½ तथा –½ है।

8.3.2 अपचयोपचय अभिक्रियाओं का संतुलन

अपचयोपचय अभिक्रियाओं के संतुलन के लिए दो विधिओं का प्रयोग होता है। इनमें से एक विधि अपचायक की ऑक्सीकरण-संख्या में परिवर्तन पर आधारित है तथा दूसरी विधि में अपचयोपचय अभिक्रिया को दो भागों में विभक्त किया जाता है–एक में ऑक्सीकरण तथा दूसरे में अपचयन। दोनों ही विधिओं का प्रचलन है तथा व्यक्ति-विशेष अपनी इच्छानुसार इनका प्रयोग करता है।

(क) ऑक्सीकरण-संख्या विधि

अन्य अभिक्रियाओं की भाँति ऑक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाओं के लिए भी क्रिया में भाग लेने वाले पदार्थों तथा बनने वाले उत्पादों के सूत्र ज्ञात होने चाहिए। इन पदों द्वारा ऑक्सीकरण-संख्या विधि को हम प्रदर्शित करते हैं–

पद 1 : सभी अभिकारकों तथा उत्पादों के सही सूत्र लिखिए।

पद 2 : अभिक्रिया के सभी तत्त्वों के परमाणुओं को लिखकर उन परमाणुओं को पहचानिए, जिनकी ऑक्सीकरण-संख्या में परिवर्तन हो रहा है।

पद 3 : प्रत्येक परमाणु तथा पूरे अणु/आयन की ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि या ह्रास की गणना कीजिए। यदि इनमें समानता न हो, तो उपयुक्त गुणांक से गुणा कीजिए, ताकि ये समान हो जाएँ (यदि आपको लगे कि दो पदार्थ अपचयित हो रहे हैं तथा दूसरा कोई ऑक्सीकृत नहीं हो रहा है या विलोमतः हो रहा है, तो समझिए कि कुछ न कुछ गड़बड़ है। या तो अभिकारकों तथा उत्पादों के सूत्र में त्रुटि है या ऑक्सीकरण-संख्याएँ ठीक प्रकार से निर्धारित नहीं की गई हैं।

पद 4 : यह भी निश्चित कर लें कि यदि अभिक्रिया जलीय माध्यम में हो रही है, तो H^+ या OH^- आयन उपयुक्त स्थान पर जोड़िए, ताकि अभिकारकों तथा उत्पादों का कुल आवेश बराबर हो। यदि अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में संपन्न होती है, तो H^+ आयन का उपयोग कीजिए। यदि क्षारीय माध्यम हो, तो OH^- आयन का उपयोग कीजिए।

पद 5 : अभिकारकों या उत्पादों में जल-अणु जोड़कर, व्यंजक से दोनों ओर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या एक समान बनाइए। अब ऑक्सीजन के परमाणुओं की संख्या की भी जाँच कीजिए। यदि अभिकारकों तथा उत्पादों में (दोनों ओर) ऑक्सीजन परमाणुओं की संख्या एक समान है, तो समीकरण संतुलित अपचयोपचय अभिक्रिया दर्शाता है।

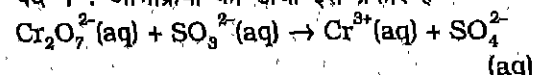
आइए, हम कुछ उदाहरणों की सहायता से इन पदों को समझाएँ–

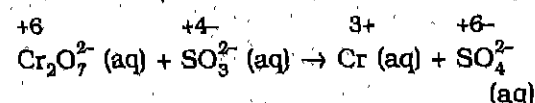
उदाहरण 8.8

पोटैशियम डाइक्रोमेट (VI), $K_2Cr_2O_7$ की सोडियम सल्फाइट, Na_2SO_3 से अम्लीय माध्यम में क्रोमियम (III) आयन तथा सल्फेट आयन देने वाली नेट आयनिक अभिक्रिया लिखिए।

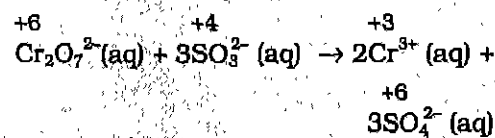
हल

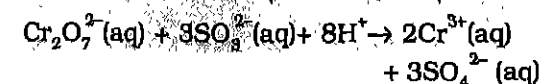
पद 1 : अभिक्रिया का ढाँचा इस प्रकार है–

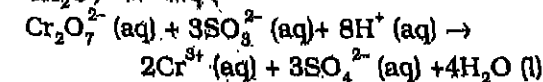
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow Cr^{3+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

पद 2 : Cr एवं S की ऑक्सीकरण-संख्या लिखिए–

$$\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) + \overset{+4}{S}O_3^{2-}(aq) \rightarrow \overset{3+}{Cr}(aq) + \overset{+6}{S}O_4^{2-}(aq)$$

यह इस बात का सूचक है कि डाइक्रोमेट आयन ऑक्सीकारक तथा सल्फाइट आयन अपचायक है।

पद 3 : ऑक्सीकरण-संख्याओं की वृद्धि और ह्रास की गणना कीजिए तथा इन्हें एक समान बनाइए–

$$\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) + 3\overset{+4}{S}O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\overset{+3}{Cr}{}^{3+}(aq) + 3\overset{+6}{S}O_4^{2-}(aq)$$

पद 4 : क्योंकि यह अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में संपन्न हो रही है तथा दोनों ओर के आयनों का आवेश एक समान नहीं है। इसलिए बाईं ओर $8H^+$ जोड़िए, जिससे आयनिक आवेश एक समान हो जाए।

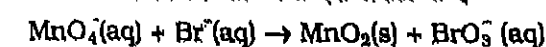
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3SO_3^{2-}(aq) + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3SO_4^{2-}(aq)$$

पद 5 : अंत में हाइड्रोजन अणुओं की गणना कीजिए। संतुलित अपचयोपचय अभिक्रिया प्राप्त करने के लिए दाईं ओर उपयुक्त संख्या में जल के अणुओं (यानी $4H_2O$) को जोड़िए–

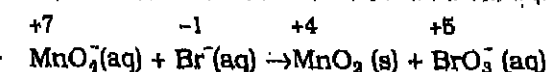
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3SO_3^{2-}(aq) + 8H^+(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3SO_4^{2-}(aq) + 4H_2O(l)$$

उदाहरण 8.9

क्षारीय माध्यम में परमैंगनेट आयन ब्रोमाइड आयन से संतुलित आयनिक अभिक्रिया समीकरण लिखिए।

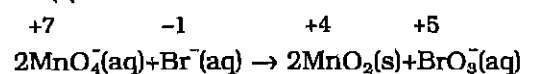
हल

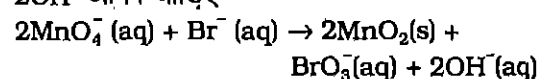
पद 1 : समीकरण का ढाँचा इस प्रकार से है–

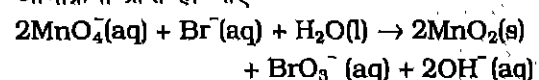
$$MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) \rightarrow MnO_2(s) + BrO_3^-(aq)$$

पद 2 : Mn व Br की ऑक्सीकरण-संख्या लिखिए।

$$\overset{+7}{Mn}O_4^-(aq) + \overset{-1}{Br^-}(aq) \rightarrow \overset{+4}{Mn}O_2(s) + \overset{+5}{Br}O_3^-(aq)$$

यह इस बात का सूचक है कि परमैंगनेट आयन ऑक्सीकारक है तथा ब्रोमाइड आयन अपचायक है।

पद 3 : ऑक्सीकरण-संख्या में वृद्धि और ह्रास की गणना कीजिए तथा वृद्धि और ह्रास को एक समान बनाइए।

$$\overset{+7}{2MnO_4^-}(aq) + \overset{-1}{Br^-}(aq) \rightarrow \overset{+4}{2MnO_2}(s) + \overset{+5}{BrO_3^-}(aq)$$

पद 4 : क्योंकि अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में संपन्न हो रही है तथा आयनिक आवेश एक समान नहीं है, इसलिए आयनिक आवेश एक समान बनाने के लिए दाईं ओर $2OH^-$ आयन जोड़िए–

$$2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) \rightarrow 2MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$$

पद 5 : अंत में हाइड्रोजन परमाणुओं की गणना कीजिए तथा बाईं ओर उपयुक्त संख्या में जल-अणुओं (यानी एक H_2O अणु) को जोड़िए, जिससे संतुलित अपचयोपचय अभिक्रिया प्राप्त हो जाए–

$$2MnO_4^-(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2MnO_2(s) + BrO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$$

(ख) अर्द्ध-अभिक्रिया विधि

इस विधि द्वारा दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं को अलग-अलग संतुलित करते हैं तथा बाद में दोनों को जोड़कर संतुलित अभिक्रिया प्राप्त करते हैं।

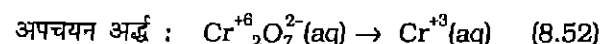
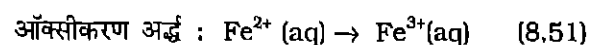
मान लीजिए कि हमें Fe^{2+} आयन से Fe^{3+} आयन में डाइक्रोमेट आयन $(Cr_2O_7)^{2-}$ द्वारा अम्लीय माध्यम में ऑक्सीकरण अभिक्रिया संपन्न करनी है, जिसमें $Cr_2O_7^{2-}$ आयनों का Cr^{3+} आयन में अपचयन होता है। इसके लिए हम निम्नलिखित कदम उठाते हैं-

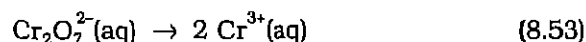
पद 1 : असंतुलित समीकरण को आयनिक रूप में लिखिए-

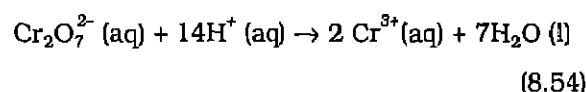
$$Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Cr^{3+}(aq) \quad (8.50)$$

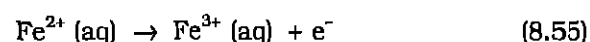
पद 2 : इस समीकरण को दो अर्द्ध-अभिक्रियाओं में विभक्त कीजिए-

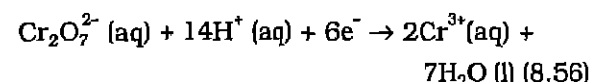
ऑक्सीकरण अर्द्ध : $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq)$ (8.51)

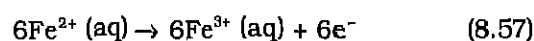
अपचयन अर्द्ध : $\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}(aq) \rightarrow \overset{+3}{Cr}(aq)$ (8.52)

पद 3 : प्रत्येक अर्द्ध-अभिक्रिया के O तथा H में अतिरिक्त सभी परमाणुओं को संतुलित कीजिए। अर्द्ध-अभिक्रिया में अतिरिक्त परमाणुओं को संतुलित करने के लिए Cr^{3+} को 2 से गुणा करते हैं। ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया Fe परमाणु के लिए पहले ही संतुलित है–

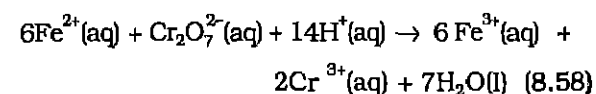
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) \quad (8.53)$$

पद 4 : अम्लीय माध्यम में संपन्न होनेवाली अर्द्ध-अभिक्रिया में O परमाणु के संतुलन के लिए H_2O तथा H परमाणु के संतुलन के लिए H^+ जोड़िए। इस प्रकार हमें निम्नलिखित अभिक्रिया मिलती है–

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) \quad (8.54)$$

पद 5 : अर्द्ध-अभिक्रियाओं में आवेशों के संतुलन के लिए इलेक्ट्रॉन जोड़िए। दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों की संख्या एक जैसी रखने के लिए आवश्यकतानुसार किसी एक को या दोनों को उपयुक्त गुणांक से गुणा कीजिए। आवेश को संतुलित करते हुए ऑक्सीकरण को दोबारा इस प्रकार लिखते हैं–

$$Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^- \quad (8.55)$$

अब अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया की बाईं ओर 12 धन आवेश हैं, 6 इलेक्ट्रॉन जोड़ देते हैं–

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) \quad (8.56)$$

दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान बनाने के लिए ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया को 6 से गुणा करके इस प्रकार लिखते हैं–

$$6Fe^{2+}(aq) \rightarrow 6Fe^{3+}(aq) + 6e^- \quad (8.57)$$

पद 6 : दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं को जोड़ने पर हम पूर्ण अभिक्रिया प्राप्त करते हैं तथा दोनों ओर के इलेक्ट्रॉन निरस्त कर देते हैं।

$$6Fe^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) \rightarrow 6\,Fe^{3+}(aq) + 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l) \quad (8.58)$$

पद 7 : सत्यापित कीजिए कि समीकरण के दोनों ओर परमाणुओं की संख्या तथा आवेश समान हैं। यह अंतिम परीक्षण दर्शाता है कि समीकरण में परमाणुओं की संख्या तथा आवेश का पूरी तरह संतुलन है।

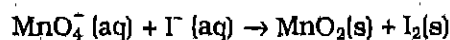
क्षारीय माध्यम में अभिक्रिया को पहले तो उसी प्रकार संतुलित कीजिए, जैसे अम्लीय माध्यम में करते हैं। बाद में समीकरण के दोनों ओर H^+ आयन की संख्या के बराबर OH^- जोड़ दीजिए। जहाँ H^+ तथा OH^- समीकरण एक ओर साथ हों, वहाँ दोनों को जोड़कर H_2O लिख दीजिए।

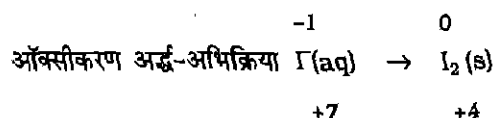
उदाहरण 8.10

परमैंगनेट (VII) आयन क्षारीय माध्यम में आयोडाइड आयन, I^- आण्विक आयोडीन I_2 तथा मैंगनीज (IV) ऑक्साइड (MnO_2) में ऑक्सीकृत करता है। इस अपचयोपचय अभिक्रिया को दर्शाने वाली संतुलित आयनिक अभिक्रिया लिखिए।

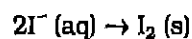
हल

पद 1 : पहले हम ढाँचा समीकरण लिखते हैं–

$MnO_4^- (aq) + I^- (aq) \rightarrow MnO_2(s) + I_2(s)$

पद 2 : दो अर्द्ध-अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं–

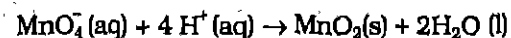
ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया $\overset{-1}{I^-}(aq) \rightarrow \overset{0}{I_2}(s)$

अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया $\overset{+7}{MnO_4^-}(aq) \rightarrow \overset{+4}{MnO_2}(s)$

पद 3 : ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया में I परमाणु का संतुलन करने पर हम लिखते हैं-

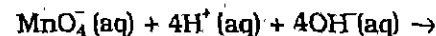
$2I^- (aq) \rightarrow I_2 (s)$

पद 4 : O परमाणु के संतुलन के लिए हम उपचयन अभिक्रिया में दाईं ओर 2 जल-अणु जोड़ते हैं-

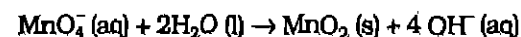
$MnO_4^- (aq) \rightarrow MnO_2 (s) + 2 H_2O (l)$

H परमाणु के संतुलन के लिए हम बाईं ओर चार H^+ आयन जोड़ देते हैं।

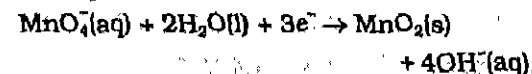
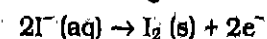
$MnO_4^- (aq) + 4 H^+ (aq) \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O (l)$

क्योंकि अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में होती है, इसलिए $4H^+$ के लिए समीकरण के दोनों ओर हम $4OH^-$ जोड़ देते हैं।

$MnO_4^- (aq) + 4H^+ (aq) + 4OH^- (aq) \rightarrow$

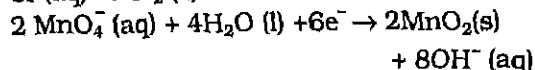
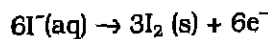
$MnO_2 (s) + 2 H_2O(l) + 4OH^- (aq)$

H^+ आयन तथा OH^- आयन के योग को H_2O से बदलने पर परिणामी समीकरण बन गए–

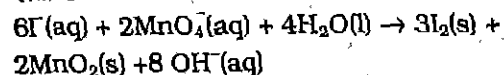
$MnO_4^- (aq) + 2H_2O (l) \rightarrow MnO_2 (s) + 4 OH^- (aq)$

पद 5 : इस पद में हम दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं में आवेश का संतुलन दर्शाई गई विधि द्वारा करते हैं।

$2I^- (aq) \rightarrow I_2 (s) + 2e^-$

$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$

इलेक्ट्रॉनों की संख्या एक समान बनाने के लिए ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया को 3 से तथा अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया को 2 से गुणा करते हैं।

$6I^-(aq) \rightarrow 3I_2 (s) + 6e^-$

$2 MnO_4^- (aq) + 4H_2O (l) + 6e^- \rightarrow 2MnO_2(s) + 8OH^- (aq)$

पद 6 : दोनों अर्द्ध-अभिक्रियाओं को जोड़कर दोनों ओर के इलेक्ट्रॉनों को निरस्त करने पर यह समीकरण प्राप्त होता है–

$6I^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 4H_2O(l) \rightarrow 3I_2(s) + 2MnO_2(s) + 8 OH^-(aq)$

पद 7 : अंतिम सत्यापन दर्शाता है कि दोनों ओर के परमाणुओं की संख्या तथा आवेश की दृष्टि से समीकरण संतुलित है।

8.3.3 अपचयोपचय अभिक्रियाओं पर आधारित अनुमापन

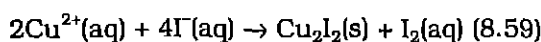
अम्लक्षार निकाय में हम ऐसी अनुमापन विधि के संपर्क में आते हैं, जिससे एक विलयन की प्रबलता pH संवेदनशील संसूचक का प्रयोग कर दूसरे विलयन से ज्ञात करते हैं। समान रूप से अपचयोपचयन निकाय में अनुमापन विधि अपनाई जा सकती है, जिसमें अपचयोपचय संवेदनशील संसूचक का प्रयोग कर रिडक्टेंट/ऑक्सीडेंट की प्रबलता ज्ञात की जा सकती है। अपचयोपचय अनुमापन में संसूचक का प्रयोग निम्नलिखित उदाहरण द्वारा निरूपित किया गया है–

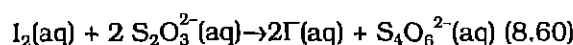
(i) यदि कोई अभिकारक (जो स्वयं किसी गहरे रंग का हो, जैसे–परमैंगनेट आयन MnO_4^-) स्वयंसूचक (Self indicator) की भाँति कार्य करता है। जब अपचायक (Fe^{2+} या $C_2O_4^{2-}$) का अंतिम भाग ऑक्सीकृत हो चुका हो, तो दृश्य अंत्यबिंदु प्राप्त होता है। MnO_4^- आयन की सांद्रता 10^{-6} mol dm^{-3} (10^{-6} mol L^{-1}) से कम होने पर भी गुलाबी रंग की प्रथम स्थायी झलक दिखती है। इससे तुल्यबिंदु पर रंग न्यूनता से अतिलंघित हो जाता है, जहाँ अपचायक तथा ऑक्सीकारक अपनी मोल रससमीकरण-मिति के अनुसार समान मात्रा में होते हैं।

(ii) जैसा MnO_4^- के अनुमापन में होता है, यदि वैसा कोई रंग–परिवर्तन स्वत: नहीं होता है, तो ऐसे भी सूचक हैं, जो अपचायक के अंतिम भाग के उपभोगित हो जाने पर स्वयं ऑक्सीकृत होकर नाटकीय ढंग से रंग-परिवर्तन करते हैं। इसका सर्वोत्तम उदाहरण $Cr_2O_7^{2-}$ द्वारा दिया जाता है, जो स्वयं सूचक नहीं है, लेकिन तुल्यबिंदु के बाद यह डाइफेनिल

एमीन सूचक को ऑक्सीकृत करके गहरा नीला रंग प्रदान करता है। इस प्रकार यह अंत्यबिंदु का सूचक होता है।

(iii) एक अन्य विधि भी उपलब्ध है, जो रोचक और सामान्य भी है। इसका प्रयोग केवल उन अभिकारकों तक सीमित है, जो I^- आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं। उदाहरण के तौर पर–

$$2Cu^{2+}(aq) + 4I^-(aq) \rightarrow Cu_2I_2(s) + I_2(aq) \quad (8.59)$$

इस विधि का आधार आयोडीन का स्टार्च के साथ गहरा नीला रंग देना तथा आयोडीन की थायोसल्फेट आयन से विशेष अभिक्रिया है, जो अपचयोपचय अभिक्रिया भी है।

$$I_2(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \quad (8.60)$$

यद्यपि I_2 जल में अविलेय है, KI के विलयन में KI_3 के रूप में विलेय है।

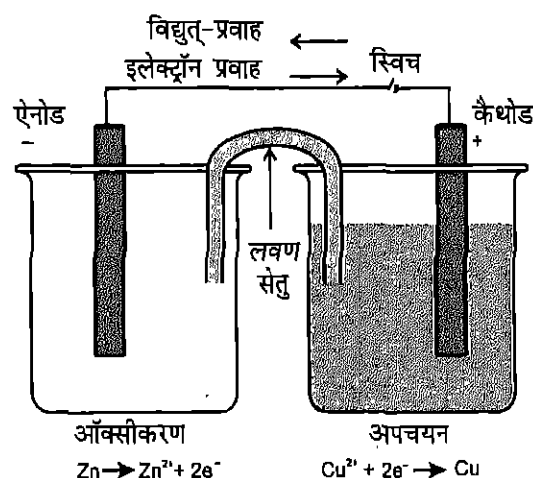
अंत्यबिंदु को स्टार्च डालकर पहचाना जाता है। शेष स्टाइकियोमिती गणनाएँ ही हैं।

8.3.4 ऑक्सीकरण अंकधारणा की सीमाएँ

उपरोक्त विवेचना से आप यह जान गए हैं कि उपचयोपचय विधियों का विकास समयानुसार होता गया है। विकास का यह क्रम अभी जारी है। वास्तव में कुछ समय पहले तक ऑक्सीकरण पद्धति को अभिक्रिया में संलग्न परमाणु (एक या अधिक) के चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व में ह्रास के रूप में तथा अपचयन पद्धति को इलेक्ट्रॉन घनत्व-वृद्धि के रूप में देखा जाता था।

8.4 अपचयोपचन अभिक्रियाएँ तथा इलेक्ट्रोड प्रक्रम

यदि ज़िंक की छड़ को कॉपर सल्फेट के विलयन में डुबोएँ, तो अभिक्रिया (8.15) के अनुसार संगत प्रयोग दिखाई देता है। इस अपचयोपचय अभिक्रिया के दौरान ज़िंक से कॉपर पर इलेक्ट्रॉन के *प्रत्यक्ष स्थानांतरण द्वारा ज़िंक का ऑक्सीकरण ज़िंक आयन* के रूप में होता है तथा कॉपर आयनों का अपचयन कॉपर धातु के रूप में होता है। इस अभिक्रिया में ऊष्मा का उत्सर्जन होता है। अभिक्रिया की ऊष्मा विद्युत् ऊर्जा में परिवर्तित हो जाती है। इसके लिए कॉपर सल्फेट विलयन से ज़िंक धातु का पृथक्करण करना आवश्यक हो जाता है। हम कॉपर सल्फेट घोल को एक बीकर में रखते हैं, कॉपर की छड़ या पत्ती को इसमें डाल देते हैं। एक दूसरे बीकर में ज़िंक सल्फेट घोल डालते हैं तथा ज़िंक की छड़ या पत्ती इसमें डालते हैं। किसी भी बीकर में कोई भी अभिक्रिया नहीं होती तथा दोनों बीकरों में धातु और उसके लवण के घोल के अंतरापृष्ठ पर एक ही रसायन के अपचयित और ऑक्सीकृत रूप एक साथ उपस्थित होते हैं। ये अपचयन तथा ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रियाओं में उपस्थित स्पीशीज़ को दर्शाते हैं। ऑक्सीकरण *तथा अपचयन अभिक्रियाओं में भाग ले रहे पदार्थों के ऑक्सीकृत* तथा अपचयित स्वरूपों की एक साथ उपस्थिति से रेडॉक्स युग्म को परिभाषित करते हैं।

इस ऑक्सीकृत स्वरूप को अपचयित स्वरूप से एक सीधी रेखा या तिरछी रेखा द्वारा पृथक् करना दर्शाया गया है, जो अंतरापृष्ठ (जैसे-ठोस/घोल) को दर्शाती है। उदाहरण के लिए, इस प्रयोग में दो रेडॉक्स युग्मों को Zn^{2+}/Zn तथा Cu^{2+}/Cu द्वारा दर्शाया गया है। दोनों में ऑक्सीकृत स्वरूप को अपचयित स्वरूप से पहले लिखा जाता है। अब हम कॉपर सल्फेट घोल वाले बीकर को ज़िंक सल्फेट घोल वाले बीकर के पास रखते हैं (चित्र 8.3)। दोनों बीकरों के घोलों को लवण-सेतु द्वारा जोड़ते हैं (लवण-सेतु U आकृति की एक नली है, जिसमें पोटैशियम क्लोराइड या अमोनियम नाइट्रेट के घोल को सामान्यतया 'ऐगर-ऐगर' के साथ उबालकर U नली में भरकर तथा ठंडा करके जेली बना देते हैं)। इन दोनों विलयनों को बिना एक-दूसरे से मिलाए हुए वैद्युत् संपर्क प्रदान किया जाता है। ज़िंक तथा कॉपर की छड़ों को ऐमीटर तथा स्विच के प्रावधान द्वारा धातु के तार से जोड़ा जाता है। चित्र 8.3 में दर्शाई गई व्यवस्था को 'डेनियल सेल' कहते हैं। जब स्विच 'ऑफ' (बंद) स्थिति में होता है, तो किसी बीकर में कोई भी अभिक्रिया नहीं होती और धातु के तार से विद्युत्-धारा प्रवाहित नहीं होती है। स्विच को ऑन करते ही हम पाते हैं कि–

चित्र 8.3 डेनियल सेल की आयोजना। ऐनोड पर Zn के ऑक्सीकरण द्वारा उत्पन्न इलेक्ट्रॉन बाहरी परिपथ से कैथोड तक पहुँचते हैं। सेल के अंदर का परिपथ लवण-सेतु के माध्यम से आयनों के विस्थापन द्वारा पूरा होता है। ध्यान दीजिए कि विद्युत्-प्रवाह की दिशा इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह की दिशा के विपरीत है।

1. Zn से Cu^{2+} तक इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण प्रत्यक्ष रूप से न होकर दोनों छड़ों को जोड़ने वाले धात्विक तार के द्वारा होता है, जो तीर द्वारा विद्युत्-धारा में प्रवाह के रूप में दर्शाया गया है।
2. एक बीकर में रखे घोल से दूसरे बीकर के घोल की ओर लवण-सेतु के माध्यम से आयनों के अभिगमन द्वारा विद्युत् प्रवाहित होती है। हम जानते हैं कि कॉपर और ज़िंक की छड़ों, जिन्हें 'इलेक्ट्रोड' कहते हैं, में विभव का अंतर होने पर ही विद्युत्-धारा का प्रवाह संभव है।

प्रत्येक इलेक्ट्रोड के विभव को 'इलेक्ट्रोड विभव' कहते हैं। यदि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में भाग लेने वाले सभी स्पीशीज़ की इकाई सांद्रता हो (यदि इलेक्ट्रोड अभिक्रिया में कोई गैस निकलती है, तो उसे एक वायुमंडलीय दाब पर होना चाहिए) तथा अभिक्रिया 298K पर होती हो, तो प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर

तालिका 8.1 298 K पर मानक इलेक्ट्रोड विभव-आयन

आयन जलीय स्पीशीज़ के रूप में तथा जल द्रव के रूप में उपस्थित हैं; गैस तथा ठोस को g तथा s द्वारा दर्शाया गया है।

अभिक्रिया (ऑक्सीकृत स्वरूप $+ne^- \rightarrow$	अपचयित स्वरूप)	$E^\ominus/V$
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	2.87
$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$	1.81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.78
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	1.40
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$Br_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	1.09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O$	0.97
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	0.92
$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$	0.77
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2$	0.68
$I_2(s) + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	0.54
$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.52
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.34
$AgCl(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Cl^-$	0.22
$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$	0.10
$\mathbf{2H^+ + 2e^-}$	$\mathbf{\rightarrow H_2(g)}$	**0.00**
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	–0.13
$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	–0.14
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	–0.25
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	–0.44
$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	–0.74
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	–0.76
$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2OH^-$	–0.83
$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	–1.66
$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	–2.36
$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	–2.71
$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	–2.87
$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	–2.93
$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	–3.05

(बाईं ओर ऊपर की ओर तीर: ऑक्सीकारक के बढ़ते सामर्थ्य; दाईं ओर नीचे की ओर तीर: अपचायक के बढ़ते सामर्थ्य)

1. ऋणात्मक $E^\ominus$ का अर्थ यह है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 की तुलना में प्रबल अपचायक है।
2. धनात्मक $E^\ominus$ का अर्थ यह है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 की तुलना में दुर्बल अपचायक है।

विभव को **मानक इलेक्ट्रोड विभव** कहते हैं। मान्यता के अनुसार, हाइड्रोजन का मानक इलेक्ट्रोड विभव 0.00 वोल्ट होता है। प्रत्येक इलेक्ट्रोड अभिक्रिया के लिए इलेक्ट्रोड विभव का मान सक्रिय स्पीशीज़ की ऑक्सीकृत/अपचयित अवस्था की आपेक्षिक प्रवृत्ति का माप है। E° के ऋणात्मक होने का अर्थ है कि रेडॉक्स युग्म H^+/H_2 की तुलना में अधिक शक्तिशाली अपचायक है। धनात्मक E° का अर्थ यह है कि H^+/H_2 की तुलना में एक दुर्बल अपचायक है। मानक इलेक्ट्रोड विभव बहुत महत्त्वपूर्ण है। इनसे हमें बहुत सी दूसरी उपयोगी जानकारियाँ भी मिलती हैं। कुछ चुनी हुई इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं (अपचयन अभिक्रिया) के मानक इलेक्ट्रोड विभव के मान तालिका 8.1 में दिए गए हैं। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं तथा सेलों के बारे में और अधिक विस्तार से आप अगली कक्षा में पढ़ेंगे।

सारांश

अभिक्रियाओं का एक महत्त्वपूर्ण वर्ग अपचयोपचय अभिक्रिया है, जिसमें **ऑक्सीकरण** तथा **अपचयन** साथ-साथ होते हैं। इस पाठ में तीन प्रकार की संकल्पनाएँ विस्तार से दी गई हैं–चिरप्रतिष्ठित (Classical), इलेक्ट्रॉनिक तथा ऑक्सीकरण-संख्या। इन संकल्पनाओं के आधार पर *ऑक्सीकरण, अपचयन, ऑक्सीकारक* (**ऑक्सीडेंट**) *तथा अपचायक* (*रिडक्टेंट*) को समझाया गया है। संगत नियमों के अंतर्गत ऑक्सीकरण-संख्या का निर्धारण किया गया है। ये दोनों **ऑक्सीकरण-संख्या** तथा **आयन इलेक्ट्रॉन विधियाँ** अपचयोपचय अभिक्रियाओं के समीकरण लिखने में उपयोगी हैं। अपचयोपचय अभिक्रियाओं को चार वर्गों में विभाजित किया गया है–योग, अपघटन, विस्थापन तथा असमानुपातन। **रिडॉक्स युग्म** तथा **इलेक्ट्रॉड प्रक्रम** की अवधारणा को प्रस्तुत किया गया है। रेडॉक्स अभिक्रियाओं का इलेक्ट्रोड अभिक्रियाओं तथा सेलों के अध्ययन में व्यापक अनुप्रयोग होता है।

अभ्यास

8.1 निम्नलिखित स्पीशीज़ में प्रत्येक रेखांकित तत्त्व की ऑक्सीकरण-संख्या का निर्धारण कीजिए–

(क) $NaH_2\underline{P}O_4$ (ख) $NaH\underline{S}O_4$ (ग) $H_4\underline{P}_2O_7$ (घ) $K_2\underline{Mn}O_4$

(ङ) $Ca\underline{O}_2$ (च) $Na\underline{B}H_4$ (छ) $H_2\underline{S}_2O_7$ (ज) $KAl(\underline{S}O_4)_2.12\,H_2O$

8.2 निम्नलिखित यौगिकों के रेखांकित तत्त्वों की ऑक्सीकरण-संख्या क्या है तथा इन परिणामों को आप कैसे प्राप्त करते हैं?

(क) $K\underline{I}_3$ (ख) $H_2\underline{S}_4O_6$ (ग) $F\underline{e}_3O_4$ (घ) $\underline{C}H_3\underline{C}H_2OH$ (ङ) $\underline{C}H_3\underline{C}OOH$

8.3 निम्नलिखित अभिक्रियाओं का अपचयोपचय अभिक्रियाओं के रूप में औचित्य स्थापित करने का प्रयास करें–

(क) $CuO(s) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + H_2O(g)$

(ख) $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$

(ग) $4BCl_3(g) + 3LiAlH_4(s) \rightarrow 2B_2H_6(g) + 3LiCl(s) + 3\,AlCl_3(s)$

(घ) $2K(s) + F_2(g) \rightarrow 2K^+F^-(s)$

(ङ) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

8.4 फ्लुओरीन बर्फ से अभिक्रिया करके यह परिवर्तन लाती है–

$H_2O(s) + F_2(g) \rightarrow HF(g) + HOF(g)$

इस अभिक्रिया का अपचयोपचय औचित्य स्थापित कीजिए।

8.5 H_2SO_5, Cr_2O^{2-} तथा NO_3^- में सल्फर, क्रोमियम तथा नाइट्रोजन की ऑक्सीकरण-संख्या की गणना कीजिए। साथ ही इन यौगिकों की संरचना बताइए तथा इसमें हेत्वाभास (Fallacy) का स्पष्टीकरण दीजिए।

8.6 निम्नलिखित यौगिकों के सूत्र लिखिए–

(क) मरक्यूरी (II) क्लोराइड (ख) निकल (II) सल्फेट

(ग) टिन (IV) ऑक्साइड (घ) थेलियम (I) सल्फेट

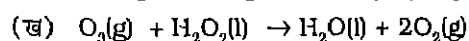
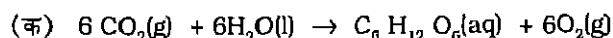
(ङ) आयरन (III) सल्फेट (च) क्रोमियम (III) ऑक्साइड

8.7 उन पदार्थों की सूची तैयार कीजिए, जिनमें कार्बन – 4 से +4 तक की तथा नाइट्रोजन –3 से +5 तक की ऑक्सीकरण अवस्था होती है।

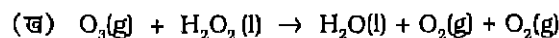
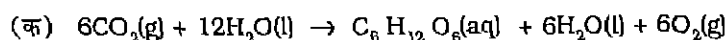
8.8 अपनी अभिक्रियाओं में सल्फर डाइऑक्साइड तथा हाइड्रोजन परॉक्साइड ऑक्सीकारक तथा अपचायक—दोनों ही रूपों में क्रिया करते हैं, जबकि ओज़ोन तथा नाइट्रिक अम्ल केवल ऑक्सीकारक के रूप में ही। क्यों?

8.9 इन अभिक्रियाओं को देखिए—

(क) $6\ CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6O_2(g)$

(ख) $O_3(g) + H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + 2O_2(g)$

बताइए कि इन्हें निम्नलिखित ढंग से लिखना ज्यादा उचित क्यों है?

(क) $6CO_2(g) + 12H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6H_2O(l) + 6O_2(g)$

(ख) $O_3(g) + H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + O_2(g) + O_2(g)$

उपरोक्त अपचयोपचय अभिक्रियाओं (क) तथा (ख) के अन्वेषण की विधि सुझाइए।

8.10 AgF_2 एक अस्थिर यौगिक है। यदि यह बन जाए, तो यह यौगिक एक अति शक्तिशाली ऑक्सीकारक की भाँति कार्य करता है। क्यों?

8.11 "जब भी एक ऑक्सीकारक तथा अपचायक के बीच अभिक्रिया संपन्न की जाती है, तब अपचायक के आधिक्य में निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्था का यौगिक तथा ऑक्सीकारक के आधिक्य में उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्था का यौगिक बनता है।" इस वक्तव्य का औचित्य तीन उदाहरण देकर दीजिए।

8.12 इन प्रेक्षणों की अनुकूलता को कैसे समझाएँगे?

(क) यद्यपि क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट तथा अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट–दोनों ही ऑक्सीकारक हैं। फिर भी टॉलुइन से बेंजोइक अम्ल बनाने के लिए हम एल्कोहॉलक पोटैशियम परमैंगनेट का प्रयोग ऑक्सीकारक के रूप में क्यों करते हैं? इस अभिक्रिया के लिए संतुलित अपचयोपचय समीकरण दीजिए।

(ख) क्लोराइडयुक्त अकार्बनिक यौगिक में सांद्र सल्फ्युरिक अम्ल डालने पर हमें तीक्ष्ण गंध वाली HCl गैस प्राप्त होती है, परंतु यदि मिश्रण में ब्रोमाइड उपस्थित हो, तो हमें ब्रोमीन की लाल वाष्प प्राप्त होती है, क्यों?

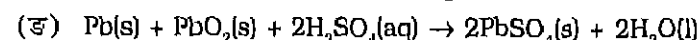
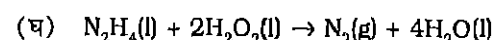
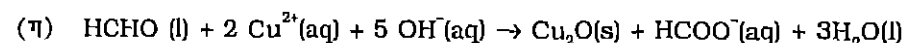
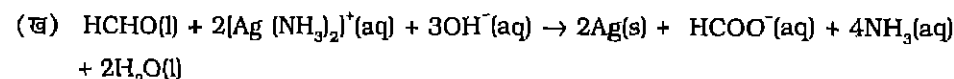
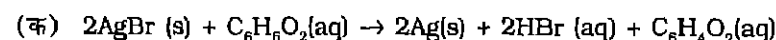
8.13 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में ऑक्सीकृत, अपचयित, ऑक्सीकारक तथा अपचायक पदार्थ पहचानिए–

(क) $2AgBr\ (s) + C_6H_6O_2(aq) \rightarrow 2Ag(s) + 2HBr\ (aq) + C_6H_4O_2(aq)$

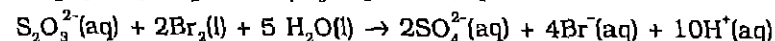
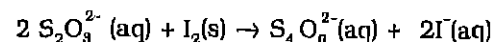
(ख) $HCHO(l) + 2[Ag\ (NH_3)_2]^+(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow 2Ag(s) + HCOO^-(aq) + 4NH_3(aq) + 2H_2O(l)$

(ग) $HCHO\ (l) + 2\ Cu^{2+}(aq) + 5\ OH^-(aq) \rightarrow Cu_2O(s) + HCOO^-(aq) + 3H_2O(l)$

(घ) $N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4H_2O(l)$

(ङ) $Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

8.14 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में एक ही अपचायक थायोसल्फेट, आयोडीन तथा ब्रोमीन से अलग-अलग प्रकार से अभिक्रिया क्यों करता है?

$2\ S_2O_3^{2-}\ (aq) + I_2(s) \rightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-(aq)$

$S_2O_3^{2-}(aq) + 2Br_2(l) + 5\ H_2O(l) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + 4Br^-(aq) + 10H^+(aq)$

8.15 अभिक्रिया देते हुए सिद्ध कीजिए कि हैलोजेनों में फ्लुओरीन श्रेष्ठ ऑक्सीकारक तथा हाइड्रोहैलिक यौगिकों में हाइड्रोआयोडिक अम्ल श्रेष्ठ अपचायक है।

8.16 निम्नलिखित अभिक्रिया क्यों होती है—

XeO_6^{4-} (aq) + $2F^-$ (aq) + $6H^+$(aq) → XeO_3(g)+ F_2(g) + $3H_2O$(l)

यौगिक Na_4XeO_6 (जिसका एक भाग XeO_6^{4-} है) के बारे में आप इस अभिक्रिया में क्या निष्कर्ष निकाल सकते हैं?

8.17 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में

(क) H_3PO_2(aq) + 4 $AgNO_3$(aq) + 2 H_2O(l) → H_3PO_4(aq) + 4Ag(s) + $4HNO_3$(aq)

(ख) H_3PO_2(aq) + $2CuSO_4$(aq) + 2 H_2O(l) → H_3PO_4(aq) + 2Cu(s) + H_2SO_4(aq)

(ग) C_6H_5CHO(l) + $2[Ag(NH_3)_2]^+$(aq) + $3OH^-$(aq) → $C_6H_5COO^-$(aq) + 2Ag(s) + $4NH_3$ (aq) + 2 H_2O(l)

(घ) C_6H_5CHO(l) + $2Cu^{2+}$(aq) + $5OH^-$(aq) → कोई परिवर्तन नहीं।

इन अभिक्रियाओं से Ag^+ तथा Cu^{2+} के व्यवहार के विषय में निष्कर्ष निकालिए।

8.18 आयन इलेक्ट्रॉन विधि द्वारा निम्नलिखित रिडॉक्स अभिक्रियाओं को संतुलित कीजिए —

(क) MnO_4^- (aq) + I^- (aq) → MnO_2 (s) + I_2(s) (क्षारीय माध्यम)

(ख) MnO_4^- (aq) + SO_2 (g) → Mn^{2+} (aq) + HSO_4^- (aq)(अम्लीय माध्यम)

(ग) H_2O_2 (aq) + Fe^{2+} (aq) → Fe^{3+} (aq) + H_2O (l) (अम्लीय माध्यम)

(घ) $Cr_2O_7^{2-}$ + SO_2(g) → Cr^{3+} (aq) + SO_4^{2-} (aq) (अम्लीय माध्यम)

8.19 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के समीकरणों को आयन इलेक्ट्रॉन तथा ऑक्सीकरण-संख्या विधि (क्षारीय माध्यम में) द्वारा संतुलित कीजिए तथा इनमें ऑक्सीकरण और अपचायकों की पहचान कीजिए—

(क) P_4(s) + OH^-(aq) → PH_3(g) + HPO_2^- (aq)

(ख) N_2H_4(l) + ClO_3^-(aq) → NO(g) + Cl^-(g)

(ग) Cl_2O_7 (g) + H_2O_2(aq) → ClO_2^-(aq) + O_2(g) + H^+

8.20 निम्नलिखित अभिक्रिया से आप कौन सी सूचनाएँ प्राप्त कर सकते हैं—

$(CN)_2$(g) + $2OH^-$(aq) → CN^-(aq) + CNO^-(aq) + H_2O(l)

8.21 Mn^{3+} आयन विलयन में अस्थायी होता है तथा असमानुपातन द्वारा Mn^{2+}, MnO_2 और H^+ आयन देता है। इस अभिक्रिया के लिए संतुलित आयनिक समीकरण लिखिए—

8.22 Cs, Ne, I, तथा F में ऐसे तत्त्व की पहचान कीजिए, जो

(क) केवल ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

(ख) केवल धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

(ग) ऋणात्मक तथा धनात्मक दोनों ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

(घ) न ऋणात्मक और न ही धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

8.23 जल के शुद्धिकरण में क्लोरीन को प्रयोग में लाया जाता है। क्लोरीन की अधिकता हानिकारक होती है। सल्फरडाइऑक्साइड से अभिक्रिया करके इस अधिकता को दूर किया जाता है। जल में होने वाले इस अपचयोपचय परिवर्तन के लिए संतुलित समीकरण लिखिए।

8.24 इस पुस्तक में दी गई आवर्त सारणी की सहायता से निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए—

(क) संभावित अधातुओं के नाम बताइए, जो असमानुपातन की अभिक्रिया प्रदर्शित कर सकती हों।

(ख) किन्हीं तीन धातुओं के नाम बताइए, जो असमानुपातन अभिक्रिया प्रदर्शित कर सकती हों।

8.25 नाइट्रिक अम्ल निर्माण की ओस्टवाल्ड विधि के प्रथम पद में अमोनिया गैस के ऑक्सीजन गैस द्वारा ऑक्सीकरण से नाइट्रिक ऑक्साइड गैस तथा जलवाष्प बनती है। 10.0 ग्राम अमोनिया तथा 20.00 ग्राम ऑक्सीजन द्वारा नाइट्रिक ऑक्साइड की कितनी अधिकतम मात्रा प्राप्त हो सकती है?

8.26 सारणी 8.1 में दिए गए मानक विभवों की सहायता से अनुमान लगाइए कि क्या इन अभिकारकों के बीच अभिक्रिया संभव है?

(क) Fe^{3+} तथा $I^-(aq)$

(ख) Ag^+ तथा $Cu(s)$

(ग) $Fe^{3+}(aq)$ तथा $Br^-(aq)$

(घ) $Ag(s)$ तथा $Fe^{3+}(aq)$

(ङ) $Br_2(aq)$ तथा Fe^{2+}

8.27 निम्नलिखित में से प्रत्येक के विद्युत्-अपघटन से प्राप्त उत्पादों के नाम बताइए–

(क) सिल्वर इलेक्ट्रोड के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(ख) प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के साथ $AgNO_3$ का जलीय विलयन

(ग) प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के साथ H_2SO_4 का तनु विलयन

(घ) प्लैटिनम इलेक्ट्रोड के साथ $CuCl_2$ का जलीय विलयन

2.28 निम्नलिखित धातुओं को उनके लवणों के विलयन में से विस्थापन की क्षमता के क्रम में लिखिए–

Al, Cu, Fe, Mg तथा Zn

2.29 नीचे दिए गए मानक इलेक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती अपचायक क्षमता के क्रम में लिखिए–

$K^+/K = -2.93V$, $Ag^+/Ag = 0.80V$,

$Hg^{2+}/Hg = 0.79V$

$Mg2+/Mg = -2.37V$, $Cr^{3+}/Cr = -0.74V$

8.30 उस गैल्वेनी सेल को चित्रित कीजिए, जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है–

$Zn(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

अब बताइए कि–

(क) कौन सा इलेक्ट्रोड ऋण आवेशित है?

(ख) सेल में विद्युत्धारा के वाहक कौन हैं?

(ग) प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रियाएँ क्या हैं?

हाइड्रोजन
HYDROGEN

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- आवर्त सारणी में हाइड्रोजन की स्थिति की ज्ञात धारणाओं को बता सकेंगे;
- हाइड्रोजन के लघु तथा व्यापारिक स्तर पर बनाने की विधियों का तथा उनके समस्थानिकों का वर्णन कर सकेंगे;
- डाइहाइड्रोजन किस प्रकार विभिन्न तत्वों से संयुक्त होकर आयनिक, आण्विक तथा अरसमीकरणमितीय यौगिकों को बनाती है, इसे समझ सकेंगे;
- इसके गुणों की समझ के आधार पर उपयोगी पदार्थों तथा नयी तकनीकों के उत्पादन का वर्णन कर सकेंगे;
- वातावरणीय जल की गुणवत्ता किस प्रकार विभिन्न विलेय पदार्थों पर निर्भर करती है, यह समझा सकेंगे। साथ ही कठोर और मृदु जल में अंतर कर सकेंगे तथा जल के मृदुकरण को समझ सकेंगे;
- भारी जल और उसके महत्त्व के संबंध में ज्ञान अर्जित कर सकेंगे;
- हाइड्रोजन परॉक्साइड की संरचना समझ सकेंगे तथा इसे बनाने की विधियों और इसके गुणों के आधार पर उपयोगी रसायनों के उत्पादन तथा पर्यावरण की स्वच्छता को समझ सकेंगे;
- इलेक्ट्रॉन–न्यून, इलेक्ट्रॉन–परिशुद्ध, इलेक्ट्रॉन–समृद्ध, हाइड्रोजनीकरण, हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था इत्यादि पदों को समझ सकेंगे तथा इनका उपयोग कर पाएँगे;
- जल की संरचना के आधार पर उसके भौतिक तथा रासायनिक गुणों का वर्णन कर सकेंगे।

हाइड्रोजन ब्रह्मांड में अतिबहुल तत्व है। पृथ्वी की सतह पर अतिबहुलता के क्रम में यह तीसरे स्थान पर है। यह भविष्य में ऊर्जा के प्रमुख स्रोत के रूप में दृष्टिगोचर होता है।

प्रकृति में समस्त ज्ञात तत्वों में हाइड्रोजन की परमाणु-संरचना सरलतम है। इसके परमाणु में एक प्रोट्रॉन तथा एक इलेक्टॉन होता है। तात्विक हाइड्रोजन का अस्तित्व द्विपरमाणुक H_2 अणु के रूप में है, जिसे डाइहाइड्रोजन (H_2) कहते हैं। क्या आप यह जानते हैं कि हाइड्रोजन अन्य तत्वों की तुलना में अधिक यौगिक बनाते हैं? हाइड्रोजन का उपयोग ऊर्जा-स्रोत के रूप में करके अत्यधिक स्तर तक सार्वभौमिक ऊर्जा की पूर्ति की जा सकती है। इस एकक में आप हाइड्रोजन के औद्योगिक महत्त्व के बारे में अध्ययन कर सकेंगे।

9.1 आवर्त सारणी में हाइड्रोजन का स्थान

हाइड्रोजन आवर्त सारणी का प्रथम तत्व है, यद्यपि आवर्त सारणी में हाइड्रोजन का उचित स्थान विवेचना का विषय रहा है। जैसा आप जानते हैं, आवर्त सारणी में तत्व इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर व्यवस्थित रहते हैं।

हाइड्रोजन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^1$ है। एक तरफ इसका बाह्यतम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्षार धातुओं (ns^1) के समान होता है, जो आवर्त सारणी के प्रथम वर्ग से संबंधित है, जबकि दूसरी तरफ हैलोजनों की भाँति ($ns^2\ np^5$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ आवर्त सारणी के सत्रहवें वर्ग से संबंधित है) जो संगत उत्कृष्ट गैस विन्यास से एक इलेक्ट्रॉन कम है। इस प्रकार हाइड्रोजन क्षार धातुओं से समानता दर्शाता है, जो एक इलेक्ट्रॉन त्यागकर एकधनीय आयन बनाते हैं। साथ ही यह हैलोजन की भाँति एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर एकऋणीय आयन बनाता है। क्षार धातुओं के समान हाइड्रोजन, ऑक्साइड, हैलाइड एवं सल्फाइड बनाता है, यद्यपि सामान्य परिस्थितियों में इसकी क्षार धातुओं के विपरीत उच्च आयनन एंथैल्पी होती है एवं धात्विक अभिलक्षण नहीं दर्शाता है। यथार्थ में *आयनन ऊर्जा के पदों में हाइड्रोजन हैलोजन से अधिक समानता दर्शाता है।* Li की ΔH 520 kJ mol^{-1}, F की 1680 kJ mol^{-1} एवं H की 1312 kJ mol^{-1}।

यह हैलोजेन के समान द्विपरमाणवीय अणु तथा विभिन्न तत्वों से संयुक्त होकर हाइड्राइड एवं बहुत से सहसंयोजी यौगिक बनाता है। क्रियाशीलता के आधार पर यह हैलोजनों की तुलना में कम सक्रिय है।

कुछ सीमा तक क्षार धातुओं एवं हैलोजनों से समानता दर्शाने के बावजूद उनसे असमानताएँ भी दर्शाता है। अब प्रासंगिक प्रश्न यह है कि इसे आवर्त सारणी में कहाँ रखा जाए? हाइड्रोजन से इलेक्ट्रॉन का परित्याग कर नाभिक (H^+) देता है, जिसका आकार ~ 1.5×10^{-3}pm है, जो सामान्य परमाणवीय एवं आयनिक आकार 50 से 200 pm की तुलना में बहुत कम है। परिणामत: H^+ स्वतंत्र अवस्था में नहीं मिलता है एवं दूसरे परमाणुओं या अणुओं से संयुक्त रहता है। अत: इसके अद्वितीय व्यवहार के कारण इसे आवर्त सारणी में अलग रखा गया है (एकक-3)।

9.2 डाइहाइड्रोजन (H_2)

9.2.1 प्राप्ति

डाइहाइड्रोजन ब्रह्मांड में अतिबाहुल्य तत्व (ब्रह्मांड के संपूर्ण द्रव्यमान का 70 प्रतिशत) है तथा यह सौरवायुमंडल का प्रमुख तत्व है। बड़े ग्रहों–बृहस्पति (Jupiter) तथा शनि (Saturn) में अधिकांशत: हाइड्रोजन होती है, हालाँकि अपनी हलकी प्रकृति के कारण यह पृथ्वी के वायुमंडल में कम मात्रा (द्रव्यमानानुसार लगभग 0.15 प्रतिशत) में पाया जाती है। संयुक्त अवस्था में हाइड्रोजन तत्व भू-पर्पटी तथा महासागर में 15.4 प्रतिशत भाग का निर्माण करता है। संयुक्त अवस्था में जल के अतिरिक्त यह पादप तथा जंतु-ऊतकों, कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, हाइड्राइड, हाइड्रोकार्बन और कई अन्य यौगिकों में पाया जाता है।

9.2.2 हाइड्रोजन के समस्थानिक

हाइड्रोजन के तीन समस्थानिक **प्रोटियम** (^1_1H), **ड्यूटीरियम** (^2_1H या D) तथा **ट्राइटियम** (^3_1H या T) होते हैं। क्या आप अनुमान लगा सकते हैं कि ये समस्थानिक एक-दूसरे से कैसे भिन्न होते हैं? ये तीनों समस्थानिक से न्यूट्रॉन की संख्या के आधार पर एक-दूसरे भिन्न होते हैं। सामान्य हाइड्रोजन (प्रोटियम) में कोई न्यूट्रॉन नहीं है। ड्यूटीरियम (जिसे 'भारी हाइड्रोजन' भी कहा जाता है) में एक तथा ट्राइटियम के नाभिक में दो न्यूट्रॉन होते हैं। सन् 1934 में एक अमेरिकी वैज्ञानिक हेरॉल्ड सी. यूरे को भौतिक विधियों द्वारा 2 परमाणु द्रव्यमान वाले हाइड्रोजन के समस्थानिक का पृथक्करण करने पर नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ था।

हाइड्रोजन का प्रमुख समस्थानिक प्रोटियम है। ड्यूटीरियम लौकिक हाइड्रोजन में 0.0156 प्रतिशत तक मुख्यत: HD के रूप में निहित है। ट्राइटियम की सांद्रता लगभग 10^{18} प्रोटियम परमाणुओं में एक ट्राइटियम के परमाणु की है। इन समस्थानिकों में से केवल ट्राइटियम रेडियो सक्रिय ($t_{1/2} = 12.33$ वर्ष) है तथा न्यून ऊर्जा वाले β कणों को उत्सर्जित करता है।

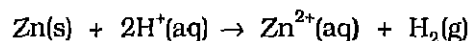
चूँकि समस्थानिकों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास समान हैं, इसलिए इनके रासायनिक गुण भी लगभग समान हैं। इनकी केवल अभिक्रिया की गति मुख्य रुप से अपने विभिन्न बंध -वियोजन एंथैल्पी के कारण भिन्न होती है (सारणी 9.1) तथापि भौतिक गुणों में ये समस्थानिक परमाणु-भार में अंतर के कारण भिन्नता दर्शाते हैं।

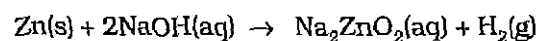
9.3 डाइहाइड्रोजन बनाने की विधियाँ (H_2)

धातुओं तथा धातु हाइड्राइडों से डाइहाइड्रोजन बनाने की अनेक विधियाँ हैं।

9.3.1 डाइहाइड्रोजन बनाने की प्रयोगशाला विधि–

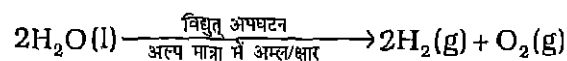
(i) सामान्यत: यह दानेदार जिंक की तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अभिक्रिया करके बनाई जाती है–

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

(ii) यह जिंक धातु की जलीय क्षार के साथ अभिक्रिया करके भी बनाई जाती है–

$$Zn(s) + 2NaOH(aq) \rightarrow \underset{\text{सोडियम जिंकेट}}{Na_2ZnO_2(aq)} + H_2(g)$$

9.3.2 डाइहाइड्रोजन का व्यापारिक उत्पादन

इसके लिए प्रयुक्त साधारण प्रक्रमों की रूपरेखा नीचे दी जा रही है–

(i) प्लैटिनम इलेक्ट्रॉड का उपयोग कर अम्लीय जल के विद्युत्-अपघटन से डाइहाइड्रोजन प्राप्त की जाती है।

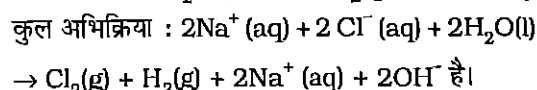
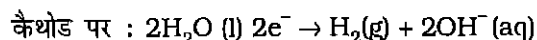
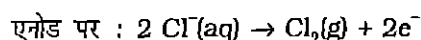
$$2H_2O(l) \xrightarrow[\text{अल्प मात्रा में अम्ल/क्षार}]{\text{विद्युत् अपघटन}} 2H_2(g) + O_2(g)$$

(ii) अति शुद्ध हाइड्रोजन (> 99.95%) निकैल इलेक्ट्रोडों के बीच रखे गए बेरियम हाइड्रॉक्साइड के जलीय विलयन को गरम अवस्था में विद्युत्-अपघटन कराकर प्राप्त की जाती है।

(iii) ब्राइन विलयन के विद्युत्-अपघटन द्वारा क्लोरीन तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के औद्योगिक निर्माण में डाइहाइड्रोजन उप-उत्पाद (by-product) के रूप में प्राप्त होता है। विद्युत्-अपघटन में होने वाली अभिक्रियाएँ हैं–

एनोड पर : $2\ Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

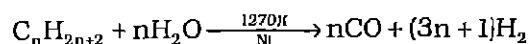
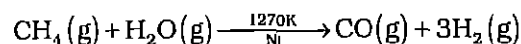
कैथोड पर : $2H_2O\ (l)\ 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$

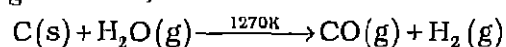
कुल अभिक्रिया : $2Na^+(aq) + 2\ Cl^-(aq) + 2H_2O(l)$

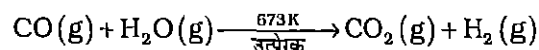
$\rightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2Na^+(aq) + 2OH^-$ है।

(iv) हाइड्रोकार्बन अथवा कोक की उच्च ताप पर एवं उत्प्रेरक की उपस्थिति में भाप से अभिक्रिया कराने पर डाइहाइड्रोजन प्राप्त होती है।

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \xrightarrow[Ni]{1270K} nCO + (3n+1)H_2$$

उदाहरणस्वरूप-

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow[Ni]{1270K} CO(g) + 3H_2(g)$$

CO एवं H_2 के मिश्रण को **वाटर गैस** कहते हैं। CO एवं H_2 का यह मिश्रण मेथेनॉल तथा अन्य कई हाइड्रोकार्बनों के संश्लेषण में काम आता है। अत: इसे 'संश्लेषण गैस' या 'सिन्गैस' (Syngas) भी कहते हैं। आजकल सिन्गैस वहितमल (Sewage waste), अखबार, लकड़ी का बुरादा, लकड़ी की छीलन आदि से प्राप्त की जाती है। कोल से सिन्गैस का उत्पादन करने की प्रक्रिया को 'कोलगैसीकरण' (Coal-gasification) कहते हैं–

$$C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{1270K} CO(g) + H_2(g)$$

सिन्गैस में उपस्थित कार्बन मोनोऑक्साइड को आयरन क्रोमेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में भाप से क्रिया कराने पर डाइहाइड्रोजन का उत्पादन बढ़ाया जा सकता है–

$$CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{673K} CO_2(g) + H_2(g)$$

यह भाप 'अंगार गैस सृति-अभिक्रिया' (Water gas shift reaction) कहलाती है। वर्तमान में ~77 प्रतिशत डाइहाइड्रोजन का औद्योगिक उत्पादन शैल रसायनों (Petro-chemicals), 18 प्रतिशत कोल, 4 प्रतिशत जलीय विलयनों के विद्युत्-अपघटन तथा 1 प्रतिशत उत्पादन अन्य स्रोतों से होता है।

9.4 डाइहाइड्रोजन के गुण

9.4.1 भौतिक गुण

डाइहाइड्रोजन एक रंगहीन, गंधहीन तथा स्वादहीन दहनशील गैस होती है। यह वायु से हलकी तथा जल में अघुलनशील है। इनके तथा ड्यूटीरियम के अन्य भौतिक गुण सारणी 9.1 में दिए गए हैं।

9.4.2 रासायनिक गुण

डाइहाइड्रोजन अथवा (किसी भी अणु) का रासायनिक व्यवहार काफी हद तक बंध वियोजन एंथैल्पी द्वारा निर्धारित किया जाता है। H–H बंध वियोजन एंथैल्पी किसी तत्त्व के दो परमाणुओं के एकल बंध के लिए अधिकतम है। इस तथ्य से आप क्या निष्कर्ष निकालते हैं? यह इस कारक के कारण है कि

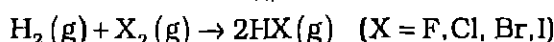
सारणी 9.1 हाइड्रोजन के समस्थानिकों के परमाणविक तथा भौतिक गुण

गुण	हाइड्रोजन (H)	ड्यूटीरियम (D)	ट्राइटियम (T)
सापेक्षिक बहुतायत (%)	99.985	0.0156	10^{-15}
सापेक्षिक परमाणु-भार/g mol^{-1}	1.008	2.014	3.016
गलनांक/K	13.96	18.73	20.62
क्वथनांक/K	20.39	23.67	25.00
घनत्व/g L^{-1}	0.09	0.18	0.27
संलयन एंथैल्पी/kJ mol^{-1}	0.117	0.197	-
वाष्पन एंथैल्पी/kJ mol^{-1}	0.904	1.226	-
बंध-वियोजन एंथैल्पी (kJ mol^{-1}) 298.2 K पर	435.88	443.35	-
अंतरानाभिक दूरी/pm	74.14	74.14	-
आयनन एंथैल्पी/kJ mol^{-1}	1312	-	-
इलेक्ट्रॉन-ग्रहण एंथैल्पी/kJ mol^{-1}	−73	-	-
सहसंयोजक त्रिज्या/pm	37	-	-
आयनिक त्रिज्या (H^-)/pm	208	-	-

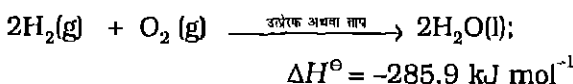
डाइहाइड्रोजन का इसके परमाणुओं में वियोजन केवल 2000 K के ऊपर लगभग 0.081 प्रतिशत ही होता है, जो 5000 K पर बढ़कर 95.5 प्रतिशत तक पहुँच जाता है। उच्च H-H बंध एंथैल्पी के कारण कक्ष ताप पर डाइहाइड्रोजन अपेक्षाकृत निष्क्रिय है। अत: विद्युत् आर्क या पराबैंगनी विकिरणों द्वारा परमाण्विक हाइड्रोजन का उत्पादन किया जाता है। चूँकि इसका एक कक्षक $1s^1$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ अपूर्ण है, अत: यह लगभग सभी तत्वों के साथ संयोग करता है। डाइहाइड्रोजन अभिक्रियाओं में- (i) एक इलेक्ट्रॉन का परित्याग कर H^+ देता है। (ii) एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके H^- आयन बनाता है। (iii) इलेक्ट्रॉन का साझा करके एकल सहसंयोजक बंध बनाता है।

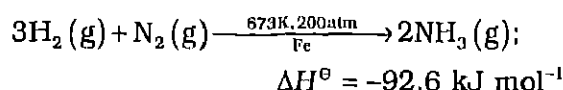
डाइहाड्रोजन का रसायन निम्नलिखित अभिक्रियाओं द्वारा स्पष्ट किया जाता है-

हैलोजेन के साथ अभिक्रिया : डाइहाइड्रोजन हैलोजेन के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन हैलाइड देते हैं-

$$H_2(g) + X_2(g) \rightarrow 2HX(g) \quad (X = F, Cl, Br, I)$$

फ्लुओरीन की अभिक्रिया अँधेरे में भी हो सकती है। आयोडीन के साथ उत्प्रेरक की आवश्यकता पड़ती है।

डाइऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया : यह डाइऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया करके जल बनाता है। यह अभिक्रिया प्रबल ऊष्माक्षेपी (Exothermic) है-

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{उत्प्रेरक अथवा ताप}} 2H_2O(l); \quad \Delta H^\ominus = -285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

डाइनाइट्रोजन के साथ अभिक्रिया : डाइनाइट्रोजन के साथ अभिक्रिया करके अमोनिया बनाती है-

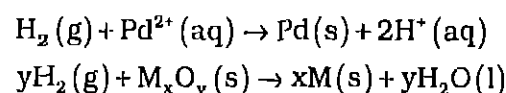
$$3H_2(g) + N_2(g) \xrightarrow[\text{Fe}]{673K, 200atm} 2NH_3(g); \quad \Delta H^\ominus = -92.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अमोनिया को व्यापारिक मात्रा में इस विधि से हाबर प्रक्रम द्वारा बनाया जाता है।

धातुओं के साथ क्रिया : डाइहाइड्रोजन उच्च ताप पर कई धातुओं के साथ क्रिया करके संगत हाइड्राइड देता है (अनुभाग 9.5)।

$H_2(g) + 2M(g) \rightarrow 2MH(s)$; जहाँ M क्षारीय धातु है।

धातु आयन तथा धातु ऑक्साइड के साथ अभिक्रिया : डाइहाइड्रोजन कुछ धातु आयनों को जलीय विलयन तथा उनके धातु (आयरन से कम क्रियाशील) ऑक्साइड से अभिक्रिया करके संगत धातुओं में अपचयित कर देती है-

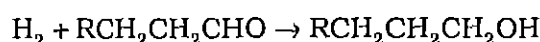
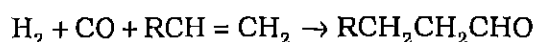
$$H_2(g) + Pd^{2+}(aq) \rightarrow Pd(s) + 2H^+(aq)$$

$$yH_2(g) + M_xO_y(s) \rightarrow xM(s) + yH_2O(l)$$

कार्बनिक यौगिकों के साथ अभिक्रिया : उत्प्रेरकों की उपस्थिति में डाइहाइड्रोजन कार्बनिक यौगिकों से अभिक्रिया करके कई महत्त्वपूर्ण औद्योगिक हाइड्रोजनीकृत उत्पाद बनाती है। उदाहरणार्थ-

(i) वनस्पति तेलों को निकैल उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकरण कराने पर खाद्य वसा (मार्गरीन तथा वनस्पति घी) प्राप्त होता है।

(ii) ओलिफीन का हाइड्रोफॉर्मिलीकरण कराने पर ऐल्डिहाइड प्राप्त होता है, जो आगे एल्कोहॉल में अपचयित हो जाता है-

$$H_2 + CO + RCH = CH_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO$$

$$H_2 + RCH_2CH_2CHO \rightarrow RCH_2CH_2CH_2OH$$

उदाहरण 9.1

निम्नलिखित से डाइहाइड्रोजन की अभिक्रिया पर टिप्पणी कीजिए-

(i) क्लोरीन (ii) सोडियम (iii) कॉपर (II) ऑक्साइड

हल

(i) डाइहाइड्रोजन क्लोरीन को क्लोराइड (Cl^-) आयन में अपचयित करती है तथा स्वयं क्लोरीन द्वारा ऑक्सीकृत होकर हाइड्रोजन आयन (H^+) हाइड्रोक्लोराइड के रूप में बनाती है। H एवं Cl के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म का साझा होकर एक सहसंयोजक अणु बनता है।

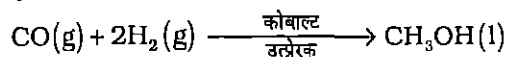
(ii) डाइहाइड्रोजन सोडियम के द्वारा अपचयित होकर सोडियम हाइड्राइड बनाता है। एक इलेक्ट्रॉन सोडियम से हाइड्रोजन पर स्थानांतरित होकर आयनिक Na^+H^- का निर्माण करता है।

(iii) डाइहाइड्रोजन कॉपर (II) ऑक्साइड को कॉपर की शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में अपचयित कर देती है और स्वयं जल, जो एक सहसंयोजक अणु है, में ऑक्सीकृत हो जाती है।

9.4.3 डाइहाइड्रोजन के अनुप्रयोग

- डाइहाइड्रोजन का एकल बृहद् अनुप्रयोग अमोनिया के संश्लेषण में होता है, जो नाइट्रिक अम्ल तथा नाइट्रोजनी उर्वरक उत्पादन में काम आता है।

- डाइहाइड्रोजन का उपयोग बहुअसंतृप्त वनस्पति तेलों (जैसे– सोयाबीन, बिनौला आदि) से वनस्पति वसा के उत्पादन में होता है।
- डाइहाइड्रोजन का उपयोग अनेक कार्बनिक रसायनों, मुख्यत: मेथेनॉल के उत्पादन में होता है–

$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\text{कोबाल्ट}} CH_3OH(l)$$

- डाइहाइड्रोजन का उपयोग धात्विक हाइड्राइड के निर्माण में होता है। (खण्ड-9.5)
- डाइहाइड्रोजन का उपयोग अति उपयोगी रसायन (जैसे– हाइड्रोजन क्लोराइड) के निर्माण में होता है।
- धातुकर्म प्रक्रमों में डाइहाइड्रोजन का उपयोग भारी धातु ऑक्साइडों को धातु में अपचयित करने में होता है।
- परमाण्विक हाइड्रोजन तथा ऑक्सी-हाइड्रोजन टॉर्च का उपयोग कर्तन तथा वेल्डिंग में होता है। परमाण्विक हाइड्रोजन परमाणु (जो विद्युत् आर्क की सहायता से डाइहाइड्रोजन के वियोजन से बनते हैं) का पुनर्संयोग वेल्डिंग की जाने वाली धातुओं की सतह पर लगभग 4000 K तक ताप पैदा कर देता है।
- डाइहाइड्रोजन का उपयोग अंतरिक्ष अनुसंधान में रॉकेट ईंधन के रूप में किया जाता है।
- डाइहाइड्रोजन का उपयोग ईंधन सेलों में विद्युत् उत्पादन के लिए किया जाता है। परंपरागत जीवाश्मी ईंधन और विद्युत् शक्ति की तुलना में डाइहाइड्रोजन का प्रयोग ईंधन के रूप में करने से अनेक लाभ होते हैं। यह ईंधन प्रदूषण मुक्त है और पेट्रोल तथा अन्य ईंधन की तुलना में इकाई द्रव्यमान से अधिक ऊर्जा मुक्त करता है।

9.5 हाइड्राइड

डाइहाइड्रोजन निश्चित परिस्थितियों में उत्कृष्ट गैसों के अलावा लगभग सभी तत्वों के साथ संयोग करके द्विअंगी यौगिक बनाती हैं, जिन्हें **हाइड्राइड** कहते हैं। अगर E किसी तत्व का प्रतीक है, तो हाइड्राइड को EH_x (उदाहरणस्वरूप- MgH_2) या E_mH_n, (उदाहरणस्वरूप- B_2H_6) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

हाइड्राइडों को तीन विभिन्न श्रेणियों में वर्गीकृत किया गया है–

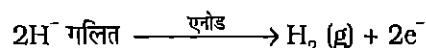
(i) आयनिक या लवणीय या लवण-समान हाइड्राइड (Saline Hydride)

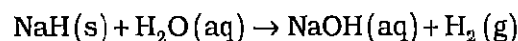
(ii) सहसंयोजक या आण्विक हाइड्राइड (Molecular Hydride)

(iii) धात्विक या अरससमीकरणमितीय हाइड्राइड (Non-stoichometric Hydride)

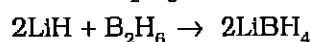
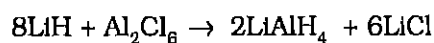
9.5.1 आयनिक या लवणीय हाइड्राइड

s ब्लॉक के अधिकांश तत्व, जो उच्च विद्युत् धनीय प्रकृति के होते हैं, डाइहाइड्रोजन के साथ रससमीकरणमितीय यौगिक बनाते हैं। यद्यपि हलके धात्विक हाइड्राइड (जैसे LiH, BeH_2 *तथा* MgH_2) *में सार्थक सहसंयोजक गुण पाया जाता है।* वस्तुत: LiH, BeH_2 तथा MgH_2 में सहसंयोजी बहुलक (Polymeric) संरचना होती है। आयनिक हाइड्राइड ठोस अवस्था में क्रिस्टलीय, अवाष्पशील तथा ठोस अवस्था में अचालक होते हैं, तथापि क्षार-धातुओं के गलित हाइड्राइड विद्युत् का चालन करते हैं और विद्युत्-अपघटन द्वारा डाइहाइड्रोजन एनोड पर मुक्त होती है, जो हाइड्राइड H^- आयन के अस्तित्व की पुष्टि करता है।

$$2H^-_{\text{गलित}} \xrightarrow{\text{एनोड}} H_2(g) + 2e^-$$

लवणीय हाइड्राइड जल के साथ विस्फोटीय रूप से अभिक्रिया करके डाइहाइड्रोजन गैस देते हैं–

$$NaH(s) + H_2O(aq) \rightarrow NaOH(aq) + H_2(g)$$

लिथियम हाइड्राइड साधारण ताप पर O_2 एवं Cl_2 के साथ अक्रियाशील है। अत: इसका उपयोग अन्य उपयोगी हाइड्राइड बनाने में किया जाता है। उदाहरणस्वरूप–

$$8LiH + Al_2Cl_6 \rightarrow 2LiAlH_4 + 6LiCl$$

$$2LiH + B_2H_6 \rightarrow 2LiBH_4$$

9.5.2 सहसंयोजक या आण्विक हाइड्राइड

डाइहाइड्रोजन अधिकांश *p*-ब्लॉक के तत्वों के साथ संयुक्त होकर आण्विक यौगिक बनाती है। इसके कुछ सुपरिचित उदाहरण CH_4, NH_3, H_2O तथा HF हैं। सुविधा के लिए अधातुओं के हाइड्रोजन यौगिकों को भी हाइड्राइड माना गया है। सहसंयोजक होने के कारण ये वाष्पशील यौगिक हैं।

आण्विक हाइड्राइड का पुन: वर्गीकरण उनके लूइस संरचना (Lewis structure) में आपेक्षिक इलेक्ट्रॉन की संख्या तथा आबंधों की संख्या पर किया गया है–

(i) इलेक्ट्रॉन न्यून (Electron-defecient)

(ii) इलेक्ट्रॉन परिशुद्ध (Electron-precise)

(iii) इलेक्ट्रॉन समृद्ध (Electron-rich)

इलेक्ट्रॉन न्यून हाइड्राइड, जैसा नाम से पता चलता है, परंपरागत लूइस-संरचना लिखने के लिए इनमें इलेक्ट्रॉन की संख्या अपर्याप्त होती है। इसका उदाहरण डाइबोरेन (B_2H_6) है। वस्तुतः आवर्त सारणी के 13वें वर्ग के सभी तत्व इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक बनाते हैं। आप इनके व्यवहार से क्या अपेक्षा रखते हैं? ये लूइस अम्ल की भाँति कार्य करते हैं। ये इलेक्ट्रॉनग्राही होते हैं।

इलेक्ट्रॉन परिशुद्ध हाइड्राइड में परंपरागत लूइस-संरचना के लिए आवश्यक इलेक्ट्रॉन की संख्या होती है। आवर्त सारणी के 14वें वर्ग के सभी तत्व इस प्रकार के यौगिक (जैसे– CH_4) बनाते हैं, जो चतुष्फलकीय ज्यामिति के होते हैं।

इलेक्ट्रॉन समृद्ध हाइड्राइड इलेक्ट्रॉन आधिक्य एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में उपस्थित होते हैं। आवर्त सारणी के 15वें से 17वें वर्ग तक के तत्व इस प्रकार के यौगिक बनाते हैं– (NH_3 में एकांकी युग्म, H_2O में दो तथा HF में तीन एकांकी युग्म होते हैं)। आप इनके व्यवहार से क्या अपेक्षा रखते हैं? ये लूइस क्षार के रूप में व्यवहार करते हैं। ये इलेक्ट्रॉनदाता होते हैं। उच्च विद्युत्-ऋणात्मकता वाले परमाणु, जैसे– नाइट्रोजन, ऑक्सीजन तथा फ्लूओरीन के हाइड्राइड पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म होने के कारण अणुओं में हाइड्रोजन बंध बनता है, जिनके कारण अणुओं में संगुणन होता है।

उदाहरण 9.2

क्या आप यह अपेक्षा करते हैं कि N,O तथा F के हाइड्राइडों के क्वथनांक उनके वर्ग के संगत सदस्यों के हाइड्राइडों से निम्न होते हैं? कारण बताइए।

हल

NH_3, H_2O तथा HF के आण्विक भारों के आधार पर इनके क्वथनांक संगत सदस्यों के हाइड्राइडों से कम होने चाहिए, परंतु N,O,F की उच्च विद्युतऋणता के कारण हाइड्राइडों में हाइड्रोजन बंध बनाने की क्षमता उल्लेखनीय है। अतः NH_3, H_2O तथा HF के क्वथनांक उनके वर्ग के सदस्यों से उच्च होते हैं।

9.5.3 धात्विक या अरससमीकरणमितीय (या अंतराकाशी) हाइड्राइड

ये अधिकांश *d*-ब्लॉक तथा *f*-ब्लॉक के तत्वों से बनते हैं, हालाँकि सातवें, आठवें तथा नौवें वर्ग की धातुएँ इस प्रकार के हाइड्राइड नहीं बनाती है, छठे वर्ग में केवल क्रोमियम ही CrH हाइड्राइड बनाता है। इस प्रकार के हाइड्राइड ऊष्मा एवं विद्युत् का चालन करते हैं, किंतु उनकी चालकता जनक धातु की तरह कार्यक्षम नहीं हैं। हाइड्रोजन की न्यूनता के कारण लवणीय हाइड्राइड के विषम ये हमेशा अरससमीकरणमितीय होते हैं। उदाहरणस्वरूप– $LaH_{2.87}$, $YbH_{2.55}$, $TiH_{1.5-1.8}$, $ZrH_{1.3-1.75}$, $VH_{0.56}$, $NiH_{0.6-0.7}$, $PdH_{0.6-0.8}$ आदि। ऐसे हाइड्राइड्रो में स्थित संगठन का नियम लागू नहीं होता है।

पूर्व में यह सोचा जाता था कि इन हाइड्राइडों के धातु-जालक में हाइड्रोजन अंतराकाशी स्थिति ग्रहण करते हैं, जिससे इनमें बिना किसी परिवर्तन की विकृति उत्पन्न होती है। फलतः इन्हें 'अंतराकाशी हाइड्राइड' कहा गया, यद्यपि बाद में अध्ययन से यह स्पष्ट हुआ कि Ni, Pd, Ce एवं Ac के हाइड्राइड को छोड़कर इस वर्ग के अन्य हाइड्राइड अपने जनक धातु की तुलना में भिन्न जालक रखते हैं। संक्रमण धातुओं पर हाइड्रोजन के अवशोषण के गुण को उत्प्रेरकीय अपचयन अथवा हाइड्रोजनीकरण अभिक्रियाओं द्वारा अनेक यौगिक बनाने में बृहद् रूप से प्रयुक्त होता है। कुछ धातुएँ (जैसे– Pd एवं Pt) हाइड्रोजन के बृहद् आयतन को समायोजित कर सकती हैं। अतः इन्हें भंडारण-माध्यम के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। **हाइड्रोजन भंडारण** एवं **ऊर्जा-स्रोत** के रूप में इस गुण के प्रयोग की प्रबल संभावना है।

उदाहरण 9.3

क्या फॉस्फोरस बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3s^2 3p^3$ के आधार पर PH_5 बनाएगा?

हल

यद्यपि फॉस्फोरस +3 तथा +5 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है, तथापि यह PH_5 नहीं बनाता है। कुछ अन्य तथ्यों के अतिरिक्त डाइहाइड्रोजन के उच्च Δ_a तथा $\Delta_{eg}H$ मान P को सर्वोच्च ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने तथा फलस्वरूप pH_5 के विरचन का समर्थन नहीं करते।

9.6 जल

सभी सजीवों का एक बृहद् भाग जल द्वारा निर्मित है। मानव शरीर में लगभग 65 प्रतिशत एवं कुछ पौधों में लगभग 95 प्रतिशत जल होता है। जीवों को जीवित रखने के लिए जल एक महत्त्वपूर्ण यौगिक है। यह एक अतिमहत्त्वपूर्ण विलायक है। पृथ्वी की सतह पर जल का वितरण एक समान नहीं है। विश्व की आकलित जल-आपूर्ति सारणी 9.2 में दी गई है–

सारणी 9.2 विश्व की आकलित जल-आपूर्ति

स्रोत	संपूर्ण % मात्रा
महासागर (Oceans)	97.33
खारी झील (Saline lakes) तथा अंत:स्थलीय समुद्र (Inland sea)	0.008
ध्रुवीय बर्फ (Polar ice) तथा हिमानी (Glaciers)	2.04
भौम जल (Ground water)	0.61
झील (Lakes)	0.009
मृदा-आर्द्रता (Soil moisture)	0.005
वायुमंडलीय जलवाष्प (Atomospheric water vapour)	0.001
नदियाँ (River)	0.0001

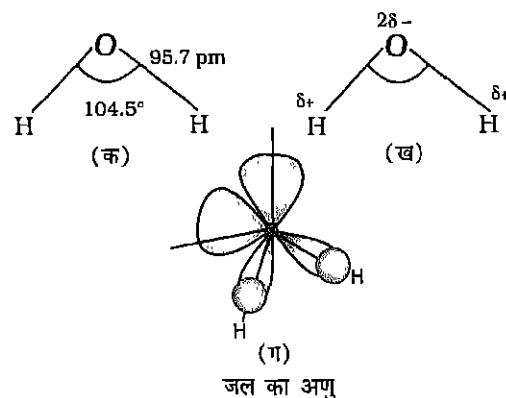
9.6.1 जल के भौतिक गुण

यह एक रंगहीन तथा स्वादहीन द्रव है। जल (H_2O) तथा भारी जल (D_2O) के भौतिक गुण सारणी 9.3 में दिए गए हैं।

संघनित प्रावस्था (द्रव तथा ठोस अवस्था) में जल के असामान्य गुणों का कारण जल के अणुओं के बीच विस्तृत हाइड्रोजन बंधन का होना है। इसी वर्ग के अन्य तत्वों के हाइड्राइड H_2S तथा H_2Se की तुलना में जल का उच्च हिमांक, उच्च क्वथनांक, उच्च वाष्पन ऊष्मा, उच्च संलयन ऊष्मा का कारण हाइड्रोजन-बंधन का होना है। अन्य द्रवों की तुलना में जल की विशिष्ट ऊष्मा, तापीय चालकता, पृष्ठ-तनाव, द्विध्रुव आघूर्ण तथा परावैद्युतांक के मान उच्च होते हैं। इन्हीं गुणों के कारण जीवमंडल में जल की महत्त्वपूर्ण भूमिका है।

जल की उच्च वाष्पन ऊष्मा तथा उच्च ऊष्माधारिता ही जीवों के शरीर तथा जलवायु के सामान्य ताप को बनाए रखने के लिए उत्तरदायी है। वनस्पतियों एवं प्राणियों के उपापचय (Metabolism) में अणुओं के अभिगमन के लिए जल एक उत्तम विलायक का कार्य करता है। जल ध्रुवीय अणुओं के साथ हाइड्रोजन बंध बनाता है, जिससे सहसंयोजक यौगिक,जैसे– ऐल्कोहॉल तथा कार्बोहाइड्रेट यौगिक जल में विलेय होते हैं।

9.6.2 जल की संरचना

गैस-प्रावस्था में जल एक बंकित अणु है। आबंध कोण तथा O–H आबंध दूरी के मान क्रमश: 104.5° तथा 95.7 pm हैं, जैसा चित्र 9.1 (क) में प्रदर्शित किया गया है। अत्यधिक ध्रुवित अणु चित्र 9.1 (ख) में तथा चित्र 9.1 (ग) में जल के अणु में आर्बिटल अतिव्यापन दर्शाया गया है।

चित्र 9.1 (क) जल की बंकित संरचना (ख) जल अणु द्विध्रुव के रूप में और (ग) जल के अणु में आर्बिटल अतिव्यापन

सारणी 9.3 H_2O एवं D_2O के भौतिक गुण

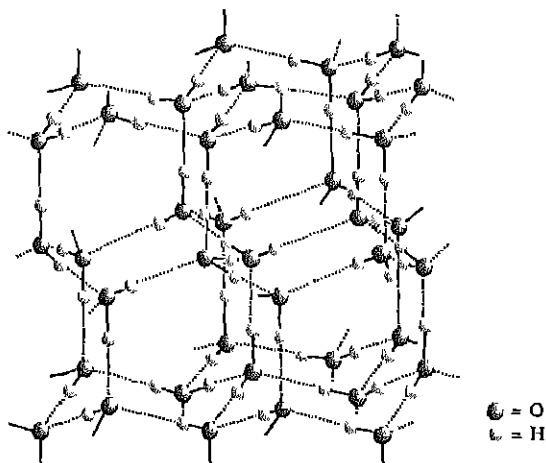
गुण	H_2O	D_2O
आण्विक द्रव्यमान/g mol^{-1}	18.0151	20.0276
गलनांक/K	273.0	276.8
क्वनांक/K	373.0	374.4
विरचन एंथैल्पी (Enthalpy of formation)/(kJ mol^{-1})	–285.9	–294.6
वाष्पन एंथैल्पी (Enthalpy of vapourisation)/(373k)/(kJ mol^{-1})	40.66	41.61
संलयन एंथैल्पी (Enthalpy of fusion) (kJ mol^{-1})	6.01	-
उच्च घनत्व का ताप/K	276.98	284.2
घनत्व (298K)/g cm^{-3}	1.0000	1.1059
श्यानता (Centipoise)	0.8903	1.107
परावैद्युतांक /$C^2/N.m^2$	78.39	78.06
विद्युत्-चालकता (293K/ohm^{-1} cm^{-1})	5.7×10^{-8}	-

जल का क्रिस्टलीय प्रारूप बर्फ है। वायुमंडलीय दाब पर बर्फ का क्रिस्टलीकरण षट्कोणीय आकृति के रूप में होता है। परंतु न्यून ताप पर इसका संघनन घनीय आकृति के रूप में होता है। बर्फ का घनत्व जल से कम होता है। फलत: बर्फ का टुकड़ा जल में तैरता रहता है। शीतकाल में झीलों में पानी की सतह पर जमी बर्फ की सतह ऊष्मारोधन (Thermal insulation) प्रदान करती है, जिससे जलीय जीवन सुरक्षित रहता है। यह तथ्य पारिस्थितिकी (Eological) दृष्टि से अति महत्त्वपूर्ण है।

9.6.3 बर्फ की संरचना

बर्फ एक अतिव्यवस्थित त्रिविम हाइड्रोजन आबंधित संरचना (Highly ordered three dimensional hydrogen bonded structure) है, जिसे चित्र 9.2 में दर्शाया गया है।

X-किरणों द्वारा परीक्षण से पता चला है कि बर्फ क्रिस्टल में ऑक्सीजन परमाणु चार अन्य हाइड्रोजन परमाणुओं से 276 pm दूरी पर चतुष्फलकीय रूप से घिरा रहता है।

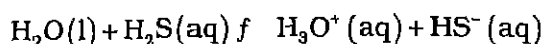
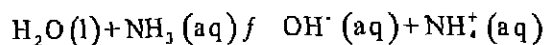
हाइड्रोजन आबंध बर्फ में बृहद छिद्रयुक्त एक प्रकार की खुली संरचना बनाते हैं। ये छिद्र उपयुक्त आकार के कुछ दूसरे अणुओं को अंतराकाश में ग्रहण कर सकते हैं।

चित्र 9.2 बर्फ की संरचना

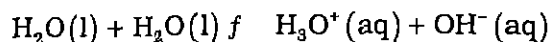
9.6.4 जल के रासायनिक गुण

जल अनेक पदार्थों के साथ अभिक्रिया करता है। कुछ महत्त्वपूर्ण अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं–

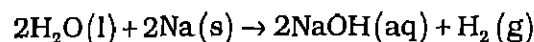
(1) उभयधर्मी प्रकृति : जल अम्ल तथा क्षार-दोनों रूपों में व्यवहार करता है। अत: यह उभयधर्मी है। ब्रांस्टेड अवधारणा के संदर्भ में जल NH_3 के साथ अम्ल के रूप में तथा H_2S के साथ क्षार के रूप में कार्य करता है–

$$H_2O(l) + NH_3(aq) \rightleftharpoons OH^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

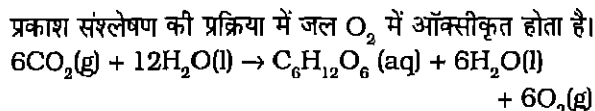
$$H_2O(l) + H_2S(aq) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq)$$

जल के स्वत: प्रोटोअपघटन (स्वत: आयनन) को निम्नलिखित रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है–

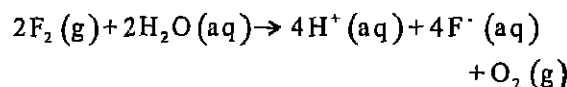
$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

अम्ल-1 (अम्ल) क्षार-2 (क्षार) अम्ल-2 (संयुग्मी अम्ल) क्षार-1 (संयुग्मी क्षार)

(2) जल की अपोपचयन अभिक्रिया : उच्च विद्युत् धनीय धातुओं द्वारा जल आसानी से डाइहाइड्रोजन में अपचयित हो जाता है–

$$2H_2O(l) + 2Na(s) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$$

अत: यह अभिक्रिया हाइड्रोजन के प्रमुख स्रोत के रूप में उपयोगी है।

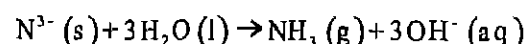
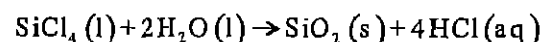
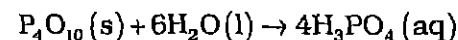
प्रकाश संश्लेषण की प्रक्रिया में जल O_2 में ऑक्सीकृत होता है।

$$6CO_2(g) + 12H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6H_2O(l) + 6O_2(g)$$

फ्लुओरीन द्वारा भी H_2O का ऑक्सीजन में ऑक्सीकरण होता है–

$$2F_2(g) + 2H_2O(aq) \rightarrow 4H^+(aq) + 4F^-(aq) + O_2(g)$$

(3) जल-अपघटन अभिक्रिया : जल का परावैद्युतांक उच्च होने के कारण इसमें प्रबल जलयोजन गुण पाया जाता है। यह अनेक आयनिक यौगिक को घोलने में सक्षम है। फलस्वरुप कुछ आयनिक तथा सहसंयोजी यौगिकों का जल-अपघटन हो जाता है–

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightarrow 4H_3PO_4(aq)$$

$$SiCl_4(l) + 2H_2O(l) \rightarrow SiO_2(s) + 4HCl(aq)$$

$$N^{3-}(s) + 3H_2O(l) \rightarrow NH_3(g) + 3OH^-(aq)$$

(4) हाइड्रेट-विरचन : जलीय विलयन से अनेक लवण जलयोजित लवण के रूप में क्रिस्टलीकृत किए जा सकते हैं। जल का संगुणन विभिन्न प्रकार से होता है–

(i) उपसहसंयोजित जल

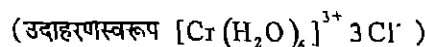
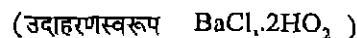
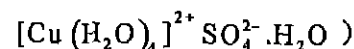
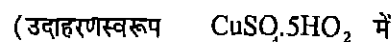
(उदाहरणस्वरूप $[Cr(H_2O)_6]^{3+} 3Cl^-$)

(ii) अंतराकाशीय जल

(उदाहरणस्वरूप $BaCl_2.2HO_2$)

(iii) हाइड्रोजन आबंधी जल

(उदाहरणस्वरूप $CuSO_4.5HO_2$ में

$[Cu(H_2O)_4]^{2+} SO_4^{2-}.H_2O$)

उदाहरण 9.4

$CuSO_4, 5H_2O$ में कितने जल-अणु हाइड्रोजन बंध द्वारा संगुणित हैं?

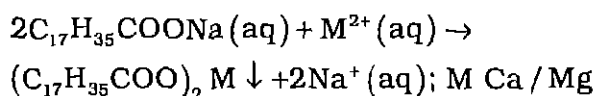
हल

केवल जल का एक अणु, जो बड़े कोष्ठक के बाहर (सहसंयोजन क्षेत्र) है, हाइड्रोजन बंध द्वारा संगुणित है। जल के शेष चार अणु उपसहसंयोजित हैं।

9.6.5 कठोर एवं मृदु जल

सामान्यतः वर्षा का जल लगभग शुद्ध होता है। (वायुमंडल की कुछ विलयशील गैसें घुली हो सकती हैं)। जब जल पृथ्वी की सतह पर बहता है, तब इसका अस्तित्व उत्तम विलायक के रूप में होता है। यह कई लवणों को घोल लेता है। जल में उपस्थित विलयशील कैल्सियम तथा मैग्नीशियम लवण, (जो हाइड्रोजन कार्बोनेट, क्लोराइड तथा सल्फेट के रूप में रहते हैं) उसकी कठोरता के कारण होते हैं। कठोर जल साबुन के साथ आसानी से झाग नहीं देता है। विलयशील कैल्सियम तथा मैग्नीशियम लवण से मुक्त जल को 'मृदु जल' (Soft water) कहते हैं। मृदु जल साबुन के साथ आसानी से झाग देता है।

कठोर जल साबुन के साथ मलफेन/अवक्षेप देता है। साबुन, जिसमें सोडियम स्टीअरेट ($C_{17}H_{35}COONa$) होता है, कठोर जल के साथ अभिक्रिया करके Ca/Mg स्टीअरेट के रूप में अवक्षेपित हो जाता है–

$$2C_{17}H_{35}COONa(aq) + M^{2+}(aq) \rightarrow$$
$$(C_{17}H_{35}COO)_2M \downarrow + 2Na^+(aq);\ M\ Ca/Mg$$

अतः कठोर जल धुलाई के लिए उपयुक्त नहीं है। यह भाप क्वथित्र (Steam boiler) के लिए भी हानिकारक है, क्योंकि पपड़ी के रूप में इसमें लवण जम जाते हैं, जिससे भाप क्वथित्र की दक्षता में कमी आ जाती है। जल की कठोरता दो प्रकार की होती है–

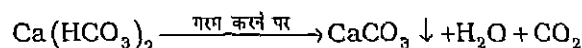
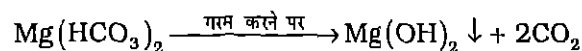
(i) अस्थायी कठोरता
(ii) स्थायी कठोरता

9.6.6 अस्थायी कठोरता

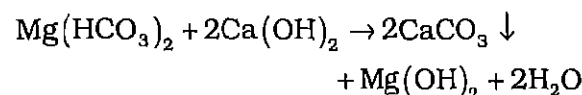
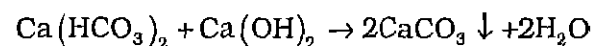
अस्थायी कठोरता जल में कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के हाइड्रोजन कार्बोनेट की उपस्थिति के कारण होती है। जल की अस्थायी कठोरता निम्नलिखित विधियों द्वारा दूर की जाती है–

(i) उबालना : उबालने की प्रक्रिया में $Mg(HCO_3)_2$ एवं $Ca(HCO_3)_2$ के विलयशील लवण क्रमशः अविलयशील $Mg(OH)_2$ तथा $CaCO_3$ में परिवर्तित हो जाते हैं। $MgCO_3$ की तुलना में $Mg(OH_2)$ का विलेयता-गुणनफल उच्च होता है, अतः $Mg(HO)_2$ अवक्षेपित हो जाता है। इस अवक्षेप को छानकर अलग कर लिया जाता है। प्राप्त छनित ही मृदु जल है।

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{गरम करने पर}} Mg(OH)_2 \downarrow + 2CO_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{गरम करने पर}} CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2$$

(ii) क्लार्क विधि (Clark's method) : इस विधि में बुझे चूने की परिकलित मात्रा को कठोर जल में मिला दिया जाता है। फलतः कैल्सियम कार्बोनेट तथा मैग्नेशियम हाइड्रॉक्साइड अवक्षेपित हो जाता है। उसे छानकर अलग कर लिया जाता है।

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

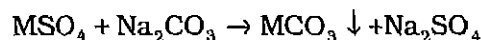
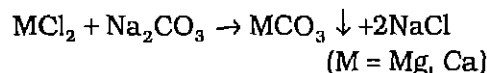
$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 \downarrow + Mg(OH)_2 + 2H_2O$$

9.6.7 स्थायी कठोरता

इस प्रकार की कठोरता जल में विलयशील कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के क्लोराइड तथा सल्फेट के रूप में घुले रहने के कारण होती है। यह (स्थायी कठोरता) उबालने से दूर नहीं की जा सकती है।

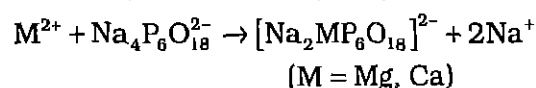
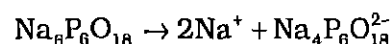
इसे निम्नलिखित विधियों द्वारा दूर किया जा सकता है–

(i) धावन सोडा (सोडियम कार्बोनेट) के उपचार से : धावन सोडा कठोर जल में विलयशील कैल्सियम एवं मैग्नीशियम क्लोराइड तथा सल्फेट के साथ क्रिया करके अविलयशील कार्बोनेट बनाता है।

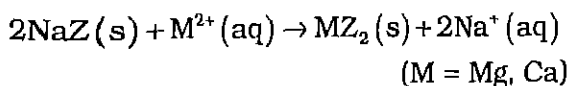
$$MCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow MCO_3 \downarrow + 2NaCl \quad (M = Mg, Ca)$$

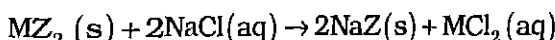
$$MSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow MCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

(ii) केलगॉन विधि–सोडियम हेक्सामेटाफॉस्फेट [Sodium hexametaphosphate, $Na_6P_6O_{18}$] को व्यापारिक रूप में 'केलगॉन' कहते हैं। जब यह कठोर जल में मिलाया जाता है, तब निम्नलिखित अभिक्रिया देता है–

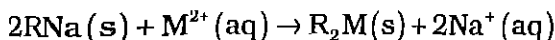
$$Na_6P_6O_{18} \rightarrow 2Na^+ + Na_4P_6O_{18}^{2-}$$

$$M^{2+} + Na_4P_6O_{18}^{2-} \rightarrow [Na_2MP_6O_{18}]^{2-} + 2Na^+ \quad (M = Mg, Ca)$$

यह ऋणायन संकुल Mg^{2+} एवं Ca^{2+} आयन को विलयन में रखता है।

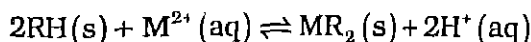
(iii) आयन विनिमय विधि (Ion exchange method) : इस विधि को 'जीओलाइट/परम्यूटिट विधि' भी कहते हैं। जलयुक्त सोडियम ऐलुमीनोसिलिकेट ($NaAlSiO_4.3H_2O$) जीओलाइट/परम्यूटिट (Permuitit) कहलाता है। सरलता के लिए सोडियम ऐलुमीनियम सिलिकेट को NaZ भी लिख सकते हैं। कठोर जल में इसके मिलाने पर निम्नलिखित विनिमय अभिक्रिया होती है–

$$2NaZ(s) + M^{2+}(aq) \rightarrow MZ_2(s) + 2Na^+(aq) \quad (M = Mg, Ca)$$

परम्यूटिट/ जीओलाइट में से जब सारा सोडियम पूर्ण रूप से समाप्त हो जाता है, तब जलीय सोडियम क्लोरोइड विलयन द्वारा उपचार कराकर इनका पुन: प्रयोग करने के लिए पुनर्जनन (Regenerated) कर लिया जाता है–

$$MZ_2(s) + 2NaCl(aq) \rightarrow 2NaZ(s) + MCl_2(aq)$$

(iv) संश्लेषित रेजिन (Resin) विधि : आजकल कठोर जल का मृदुकरण मुख्य रूप से संश्लेषित धनायन विनिमयक द्वारा किया जाता है। यह विधि जीओलाइट की तुलना में अधिक दक्ष है। धनायन विनिमयक रेजिन $-SO_3H$ समूहयुक्त बृहद् कार्बनिक अणु होते हैं तथा जल में अविलेय होते हैं। आयन विनियम रेजिन ($R-SO_3H$) को NaCl से उपचार करके R-Na में परिवर्तित किया जाता है। रेजन Na^+ आयन का जल में उपस्थित Ca^{2+} एवं Mg^{2+} आयन से विनिमय करके कठोर जल को मृदु बना देता है, जहाँ (R = रेजिन ऋणायन है)–

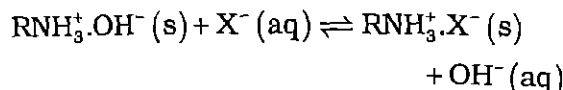
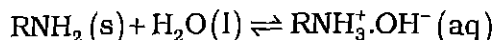
$$2RNa(s) + M^{2+}(aq) \rightarrow R_2M(s) + 2Na^+(aq)$$

रेजिन का पुनर्जनन (Regeneration) सोडियम क्लोराइड विलयन मिलाकर किया जाता है।

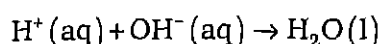
जल को उत्तरोत्तर (Successively) धनायन-विनिमयक (H^+ आयन के रूप में) तथा ऋणायन-विनिमयक (OH^- के रूप में) रेजिन से प्रवाहित करने पर शुद्ध विखनिजित (Demineralised) तथा विआयनित (Deionised) जल प्राप्त किया जाता है–

$$2RH(s) + M^{2+}(aq) \rightleftharpoons MR_2(s) + 2H^+(aq)$$

धनायन विनिमय के इस प्रक्रम में, H^+ का विनिमय जल में उपस्थित Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} एवं अन्य धनायनों द्वारा हो जाता है। फलत: प्रोटान का निष्कासन होता है तथा जल अम्लीय हो जाता है।

ऋण आयन विनिमय के दूसरे प्रक्रम में

$$RNH_2(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons RNH_3^+.OH^-(aq)$$

$$RNH_3^+.OH^-(s) + X^-(aq) \rightleftharpoons RNH_3^+.X^-(s) + OH^-(aq)$$

OH^- का विनिमय जल में उपस्थित ऋणायन (जैसे– Cl^-, HCO_3^-, SO_4^{2-}) द्वारा होता है। इस प्रकार मुक्त OH^- आयन धनायन विनिमय से मुक्त H^+ आयन से अभिक्रिया करके जल को उदासीन कर देता है।

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$$

धनायन तथा ऋणायन विनिमयकों के रेजिन तल (Resin bed) का उपयोग जब पूर्ण रूप से हो जाता है, तब इन्हें क्रमश: तनु अम्ल तथा तनु क्षारक विलयनों से अभिक्रिया कराकर पुनर्जनित कर लिया जाता है।

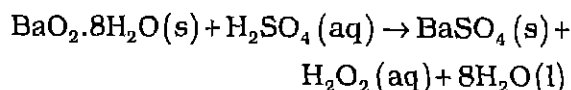
9.7 हाइड्रोजन परॉक्साइड (H_2O_2)

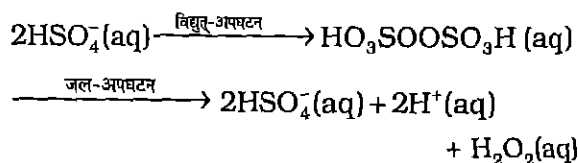
हाइड्रोजन परॉक्साइड एक महत्त्वपूर्ण रसायन है, जो पर्यावरण-नियंत्रण में घरेलू तथा औद्योगिक बहि:स्राव (Effluents) के उपचार के रूप में काम आता है।

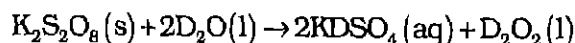
9.7.1 बनाने की विधियाँ

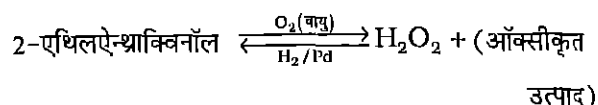
यह निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है–

(i) बेरियम परॉक्साइड को अम्लीकृत करके तथा जल की आधिक्य मात्रा को कम दाब पर वाष्पीकृत करके हाइड्रोजन परॉक्साइड प्राप्त किया जाता है–

$$BaO_2.8H_2O(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + H_2O_2(aq) + 8H_2O(l)$$

(ii) उच्च धारा घनत्व पर अम्लीकृत सल्फेट विलयन के विद्युत्-अपघटनी ऑक्सीकरण से प्राप्त परॉक्साइड सल्फेट के जल-अपघटन से हाइड्रोजन परॉक्साइड प्राप्त किया जाता है।

$$2HSO_4^-(aq) \xrightarrow{\text{विद्युत्-अपघटन}} HO_3SOOSO_3H(aq) \xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} 2HSO_4^-(aq) + 2H^+(aq) + H_2O_2(aq)$$

अब यह विधि प्रयोगशाला में (D_2O_2) बनाने के काम में आती है।

$$K_2S_2O_8(s) + 2D_2O(l) \rightarrow 2KDSO_4(aq) + D_2O_2(l)$$

(iii) हाइड्रोजन परॉक्साइड का औद्योगिक उत्पादन 2-एल्किलऐन्थ्राक्विनॉल (2-alkylanthraquinol) के स्वतः ऑक्सीकरण द्वारा किया जाता है।

$$\text{2-एथिलऐन्थ्राक्विनॉल} \underset{H_2/Pd}{\overset{O_2(\text{वायु})}{\rightleftharpoons}} H_2O_2 + (\text{ऑक्सीकृत उत्पाद})$$

इस विधि से प्राप्त (~1प्रतिशत) हाइड्रोजन परॉक्साइड का निष्कर्षण जल द्वारा कर लिया जाता है। तत्पश्चात् कम दाब पर इसका आसवन कराकर हाइड्रोजन परॉक्साइड का सांद्रण (द्रव्यमानानुसार 30 प्रतिशत) तक कर लिया जाता है। हाइड्रोजन परॉक्साइड के 85 प्रतिशत तक सांद्रण हेतु कम दाब पर विलयन का आसवन सावधानीपूर्वक कराकर किया जाता है। अवशेष को हिमशीतित (Frozen) करके शुद्ध हाइड्रोजन परॉक्साइड प्राप्त की जाती है।

9.7.2 भौतिक गुण

शुद्ध अवस्था में हाइड्रोजन परॉक्साइड लगभग रंगहीन (अति हलका नीला) द्रव है। इसके मुख्य भौतिक गुण सारणी 9.4 में दिए गए हैं।

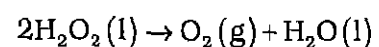
हाइड्रोजन परॉक्साइड जल के प्रत्येक अनुपात के साथ मिश्रणीय है। यह हाइड्रेट $H_2O_2.H_2O$ (क्वथनांक 221K) बना लेता है। बाजार में उपलब्ध 30 प्रतिशत सांद्रता वाले हाइड्रोजन परॉक्साइड विलयन की आयतन सांद्रता (Volume strength) '100 आयतन' होती है। '100 आयतन' H_2O_2 सांद्रता से अभिप्राय यह है कि 1mL H_2O_2 विलयन के पूर्ण अपघटन के फलस्वरूप मानक ताप तथा दाब पर 100 mL ऑक्सीजन मुक्त होती है। बाजार में यह '10 आयतन' के रूप में बेचा जाता है, अर्थात् इसकी सांद्रता 3 प्रतिशत होती है।

उदाहरण 9.4

10 आयतन H_2O_2 विलयन की सामर्थ्य परिकलित करें।

हल

H_2O_2 के '10 आयतन विलयन' का अर्थ है कि 1 लिटर H_2O_2 मानक ताप एवं दाब पर 10 लिटर ऑक्सीजन देगा–

$$2H_2O_2(l) \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$$

2 × 34g 22.4 L at STP

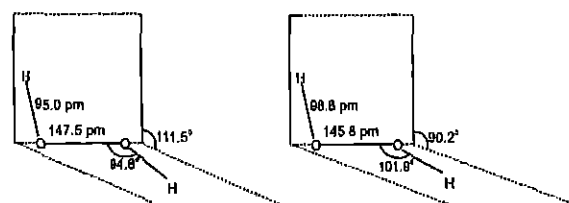
68 g

उपरोक्त समीकरण के आधार पर 68 ग्राम H_2O_2 से मानक ताप एवं दाब पर 22.4 L O_2 प्राप्त होगी। मानक ताप एवं दाब पर 10L लिटर O_2 उत्पन्न करने के लिए आवश्यक मात्रा होगी–

$$H_2O_2 = \frac{68 \times 10}{22.4} g = 30.36 \, g$$

अतः 10 आयतन H_2O_2 की सामर्थ्य = 30.36 g/L है।

9.7.3 संरचना

हाइड्रोजन परॉक्साइड की संरचना असमतलीय होती है। गैसीय प्रावस्था तथा ठोस प्रावस्था में इसकी आण्विक संरचना को चित्र 9.3 में दर्शाया गया है।

चित्र 9.3 (क) गैसीय प्रावस्था में H_2O_2 की संरचना द्वितल कोण 111.5° है।

(ख) ठोस प्रावस्था में 110 K ताप पर H_2O_2 की संरचना द्वितल कोण 90.2° है।

9.7.4 रासायनिक गुण

अम्लीय तथा क्षारीय–दोनों माध्यम में हाइड्रोजन परॉक्साइड अपचायक तथा ऑक्सीकारक, दोनों कार्य करता है। कुछ सरल अभिक्रियाओं का वर्णन नीचे किया जा रहा है–

सारणी 9.4 हाइड्रोजन परॉक्साइड के भौतिक गुण

गलनांक/K	272.4	घनत्व (द्रव 298 K)/gcm^{-3}	1.44
क्वथनांक/K	423.0	श्यानता (290K)/Centipoise	1.25
वाष्प-दाब (298K)/mmHg	1.9	परावैद्युतांक (298K)/$C^2/N.m^2$	70.7
घनत्व (268.5K पर ठोस)/gcm^{-3}	1.64	विद्युत् चालकता (298K)/$\Omega^{-1} cm^{-1}$	5.1×10^{-8}

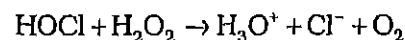
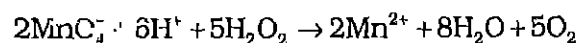
(i) अम्लीय माध्यम में H_2O_2 ऑक्सीकारक के रूप में–

$$2Fe^{2+}(aq) + 2H^+(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$$

$$PbS(s) + 4H_2O_2(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 4H_2O(l)$$

(ii) अम्लीय माध्यम में H_2O_2 अपचायक के रूप में–

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2$$

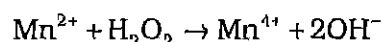
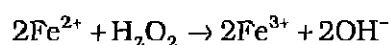
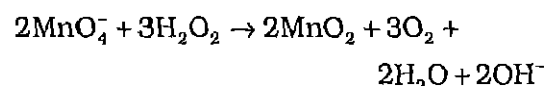
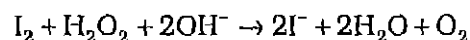
$$HOCl + H_2O_2 \rightarrow H_3O^+ + Cl^- + O_2$$

(iii) क्षारीय माध्यम में H_2O_2 ऑक्सीकारक के रूप में–

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-$$

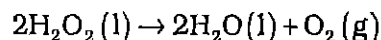
$$Mn^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Mn^{4+} + 2OH^-$$

(iv) क्षारीय माध्यम में H_2O_2 अपचायक के रूप में–

$$I_2 + H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2I^- + 2H_2O + O_2$$

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O + 2OH^-$$

9.7.5 भंडारण

प्रकाश के मंद प्रभाव से H_2O_2 अपघटित हो जाता है।

$$2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

धातुओं की सतह तथा क्षार की सूक्ष्म मात्रा (जो काँच में निहित रहती है) की उपस्थिति के कारण उपरोक्त अभिक्रिया उत्प्रेरित होती है। अतः इसे मोम के स्तर से युक्त काँच या प्लास्टिक पात्रों में अँधेरे में रखा जाता है। यूरिया एक स्थायीकारी के रूप में मिलाया जाता है। इसे धूल के कण से दूर रखा जाता है, क्योंकि धूल हाइड्रोजन परॉक्साइड के विस्फोटी अपघटन को प्रेरित कर देती है।

9.7.6 उपयोग

H_2O_2 के बृहद् रूप में उपयोग के कारण इसके औद्योगिक उत्पादन में वृद्धि होती जा रही है। इसके कुछ उपयोग नीचे दिए जा रहे हैं–

(i) दैनिक जीवन में इसका उपयोग मंद कीटनाशी तथा बालों के विरंजन के रूप में किया जाता है। पूतिरोधी (Antiseptic) के रूप में यह बाजार में 'परहाइड्रॉल' (Perhydrol) नाम से बेचा जाता है।

(ii) इसका उपयोग सोडियम परबोरेट तथा सोडियम परकार्बोनेट के निर्माण में किया जाता है, जो उच्च कोटि के अपमार्जकों के लिए उपयोगी है।

(iii) इसका उपयोग हाइड्रोक्यूनोन, टार्टरिक अम्ल, खाद्य-उत्पादों तथा औषधियों (सिफैलोस्पोरिन) के संश्लेषण में किया जाता है।

(iv) उद्योगों में H_2O_2 का उपयोग वस्त्रों, कागज की लुगदी, चमड़ा, तेल, वसा आदि के विरंजन कारक (Bleaching Agent) के रूप में किया जाता है।

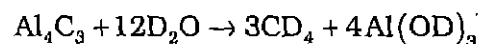
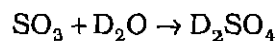
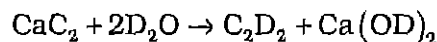
(v) आजकल H_2O_2 का उपयोग पर्यावरणीय (हरित) रसायन (उदाहरणस्वरूप–पर्यावरण-नियंत्रण में, घरेलू तथा औद्योगिक बहिस्राव (Effluents) उपचार में, सायनाइड के ऑक्सीकरण में, वाहित मल के लिए वायुजीवी दशाओं पुनर्स्थापन आदि) में किया जाता है।

9.8 भारी जल, D_2O

भारी जल विस्तृत रूप से नाभिकीय रिएक्टरों में न्यूटॉन मंदक के रूप में तथा विनिमय अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों के अध्ययन में काम आता है। इसका उत्पादन जल के वैद्युत अपघटन द्वारा तथा उर्वरक उद्योगों में उपोत्पाद (By products) के रूप में होता है। भारी जल के भौतिक गुण सारणी 9.3 में दिए गए हैं। भारी जल का उपयोग ड्यूटीरियम के अनेक यौगिक बनाने के लिए किया जाता है। उदाहरणार्थ–

$$CaC_2 + 2D_2O \rightarrow C_2D_2 + Ca(OD)_2$$

$$SO_3 + D_2O \rightarrow D_2SO_4$$

$$Al_4C_3 + 12D_2O \rightarrow 3CD_4 + 4Al(OD)_3$$

9.9 डाइहाइड्रोजन ईंधन के रूप में

दहन में डाइहाइड्रोजन अधिक मात्रा में ऊष्मा मुक्त करती है। ईंधन (जैसे–हाइहाइड्रोजन, मेथैन, एल.पी.जी. आदि) की समान आण्विक मात्रा, द्रव्यमान तथा आयतन के दहन से मुक्त ऊर्जा के आँकड़े सारणी 9.5 में दर्शाए गए हैं।

इस सारणी से स्पष्ट है कि डाइहाइड्रोजन, पेट्रोल के (समान द्रव्यमान की) तुलना में तीनगुना अधिक ऊर्जा मुक्त कर सकती है, हालाँकि डाइहाइड्रोजन के दहन में प्रदूषक पेट्रोल से कम होते हैं। केवल डाइनाइट्रोजन के ऑक्साइड ही प्रदूषक होंगे। (डाइहाइड्रोजन के साथ डाइनाइट्रोजन की अशुद्धि के रूप में उपस्थिति के कारण) गैस सिलेंडर में थोड़ी मात्रा में जल अंतःक्षिप्त (Inject) करने पर डाइनाइट्रोजन तथा डाइऑक्सीजन की अभिक्रिया नहीं हो पाती, हालाँकि पात्र (जिसमें डाइहाइड्रोजन रखी जाती है) के द्रव्यमान का भी ध्यान रखना चाहिए। संपीडित डाइहाइड्रोजन के एक सिलिंडर का भार समान ऊर्जा वाले पेट्रोल

सारणी 9.5 विभिन्न ईंधनों द्वारा दहन से मुक्त ऊर्जा मोल, द्रव्यमान तथा आयतन में

दहन से मुक्त हुई ऊर्जा kJ में	डाइहाइड्रोजन (गैसीय प्रावस्था)	डाइहाइड्रोजन (द्रव-प्रावस्था)	एल.पी.जी.	मेथैन गैस	ऑक्टेन (द्रव-अवस्था)
प्रति मोल	286	285	2220	880	5511
प्रति ग्राम	143	142	50	53	47
प्रति लिटर	12	9968	25590	35	34005

टैंक से लगभग 30 गुना अधिक होता। डाइहाइड्रोजन को 20 K पर ठंडा कर द्रवित भी किया जा सकता है। इसके लिए महँगे रोधी टैंकों की आवश्यकता पड़ती है। भिन्न-भिन्न धातुओं, जैसे– $NaNi_5$, Ti–TiH_2, Mg–MgH_2 आदि के टैंकों का प्रयोग डाइहाइड्रोजन की कम मात्रा का भंडारण करने हेतु किया जाता है। इन सीमाओं ने शोधकर्त्ताओं को डाइहाइड्रोजन के सफल प्रयोग की वैकल्पिक तकनीकों की खोज करने के लिए प्रोत्साहित किया है।

इस संदर्भ में भावी विकल्प **'हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था'** है। *हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था का मूल सिद्धांत ऊर्जा का द्रव* हाइड्रोजन अथवा गैसीय हाइड्रोजन के रूप में अभिगमन तथा भंडारण है। हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था का मुख्य ध्येय तथा लाभ-ऊर्जा का संचरण विद्युत्-ऊर्जा के रूप में न होकर हाइड्रोजन के रूप में होना है। हमारे देश में पहली बार अक्तूबर, 2005 में आरंभ परियोजना में डाइहाइड्रोजन स्वचालित वाहनों के ईंधन के रूप में प्रयुक्त किया गया। प्रारंभ में चौपहिया वाहन के लिए 5 प्रतिशत डाइहाइड्रोजन मिश्रित CNG को प्रयोग किया गया। बाद में डाइहाइड्रोजन की प्रतिशतता धीरे-धीरे अनुकूलतम स्तर तक बढ़ाई जाएगी।

आजकल डाहहाइड्रोजन का उपयोग ईंधन सेलों में विद्युत्-उत्पादन के लिए किया जाता है। ऐसी आशा की जाती है कि *आर्थिक रूप से व्यवहार्य तथा डाइहाइड्रोजन के सुरक्षित स्रोत* का पता आने वाले वर्षों में लग सकेगा तथा उसका उपयोग ऊर्जा के रूप में हो सकेगा।

सारांश

हाइड्रोजन केवल एक इलेक्ट्रॉन से युक्त सबसे हलका परमाणु है। यह इलेक्ट्रॉन को परित्याग कर मूल कण प्रोट्रॉन बनाता है। यह इसका विशिष्ट व्यवहार है। इसके तीन समस्थानिक प्रोटियम (^1H), ड्यूटीरियम (D या ^2H), ट्राइटियम (T या ^3H) हैं। इन तीनों में केवल ट्राइटियम रेडियोसक्रिय हैं। क्षार धातुओं तथा हैलोजेन में समानताओं के बावजूद इसके विशिष्ट गुणों के कारण आवर्त्त सारणी में पृथक् स्थान दिया गया है।

ब्रह्मांड में हाइड्रोजन अतिबहुल तत्व है। मुक्त अवस्था में यह पृथ्वी के वायुमंडल में नहीं पाया जाता, हालाँकि संयुक्त अवस्था में पृथ्वी की सतह पर अतिबहुल्य तत्वों के क्रम में हाइड्रोजन का स्थान तीसरा है।

शैल रसायनों से भाप अंगार सृति अभिक्रिया (Water gas shift reaction) द्वारा डाइहाइड्रोजन का औद्योगिक उत्पादन किया जाता है। यह लवणी जल के विद्युत्-अपघटन में सह-उत्पादन के रूप में प्राप्त होता है। डाइहाइड्रोजन H-H एकलबंध वियोजन एंथैल्पी (435.88kJ mol^{-1}) तत्वों के दो परमाणुओं के मध्य एकल बंध के लिए अधिकतम है। इस गुण के आधार पर डाइहाइड्रोजन का उपयोग परमाण्विय टॉर्च (Atomic torch) में किया जाता है। फलस्वरूप तापमान ~4000K तक पहुँच जाता है, जो उच्च गलनांक वाले धातुओं की वेल्डिंग के लिए उपयुक्त होती है।

कक्ष ताप पर डाइहाइड्रोजन उच्च वियोजन एंथैल्पी के कारण अक्रिय होती है। यह लगभग सभी तत्वों के साथ उपयुक्त परिस्थितियों में संयुक्त होकर हाइड्राइड बनाता है। सभी हाइड्राइडों को तीन श्रेणियों–आयनिक या लवणीय (Saline) हाइड्राइड, सहसंयोजक या आण्विक हाइड्राइड तथा धात्विक या अरससमीकरणमितीय हाइड्राइड में वर्गीकृत किया गया है। अन्य हाइड्राइड बनाने के लिए क्षार-धातु हाइड्राइड उपयुक्त अभिकर्मक हैं। आण्विक हाइड्राइड (उदाहरणस्वरूप B_2H_6, CH_4, NH_3, H_2O) का दैनिक जीवन में अत्यधिक महत्त्व है। धात्विक हाइड्राइडों का उपयोग डाइहाइड्रोजन के अतिशुद्धिकरण (Ultrapurification) तथा डाइहाइड्रोजन-संग्रह हेतु माध्यम (Medium) के रूप में होता है।

डाइहाइड्रोजन से हाइड्रोजन हैलाइड, जल, अमोनिया मेथैनॉल, वनस्पति घी आदि महत्त्वपूर्ण यौगिकों का विरचन अपचयन अभिक्रियाओं द्वारा होता है। धातुकर्मीय अभिक्रियाओं में यह धात्विक ऑक्साइड को धातु में अपचयित करता है। अंतरिक्ष–अनुसंधान में डाइहाइड्रोजन का उपयोग रॉकेट ईंधन के रूप में होता है। वस्तुतः भविष्य में डाइहाइड्रोजन का उपयोग प्रदूषणमुक्त ईंधन के रूप में महत्त्वपूर्ण होगा (**हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था**)।

जल अति सामान्य, बहुतायत तथा आसानी से उपलब्ध पदार्थ है। रासायनिक एवं जैविक दृष्टिकोण से यह अतिमहत्त्वपूर्ण है। द्रव-अवस्था से ठोस अवस्था तथा द्रव अवस्था का गैसीय अवस्था में इसका रूपांतरण सरल है, जो जीवमंडल में महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाता है। जल के अणु की बंकित संरचना के कारण अत्यधिक ध्रुवीय प्रकृति होती है, जिससे जल बर्फ में सबसे ज्यादा एवं जलवाष्प में सबसे कम हाइड्रोजन बंधन के लिए उत्तरदायी है। जल (क) ध्रुवीय प्रकृति के आधार पर यह आयनिक तथा आंशिक आयनिक यौगिकों में उत्तम विलायक के रूप में व्यवहार करता है (ख) एक उभयधर्मी (अम्ल अथवा क्षार) पदार्थ के रूप में व्यवहार करता है तथा (ग) यह कई प्रकार के हाइड्रेट बनाता है। जल में अनेक लवणों की अधिक मात्रा घुलने से जल कठोर हो जाता है, जो व्यापारिक महत्त्व के लिए हानिकारक है। जल की अस्थायी तथा स्थायी कठोरता जीओलाइट और संश्लेषित आयन विनिमयकों का उपयोग करके दूर की जाती है।

भारी जल D_2O एक अन्य महत्त्वपूर्ण यौगिक है, जिसका निर्माण साधारण जल के विद्युत्-अपघटन द्वारा किया जाता है। इसका उपयोग नाभिकीय रिएक्टरों में मंदक के रूप में किया जाता है।

हाइड्रोजन परॉक्साइड H_2O_2 की असमतलीय संरचना होती है। इसका उपयोग औद्योगिक विरंजन, औषधि, प्रदूषण-नियंत्रण, औद्योगिक तथा घरेलू बहिस्राव उपचार में बृहद् रूप से किया जाता है।

अभ्यास

9.1 हाइड्रोजन के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर आवर्त सारणी में इसकी स्थिति को युक्तिसंगत ठहराइए।

9.2 हाइड्रोजन के समस्थानिकों के नाम लिखिए तथा बताइए कि इन समस्थानिकों का द्रव्यमान अनुपात क्या है।

9.3 सामान्य परिस्थितियों में हाइड्रोजन एक परमाण्विक की अपेक्षा द्विपरमाण्विक रूप में क्यों पाया जाता है?

9.4 'कोल गैसीकरण' से प्राप्त डाइहाइड्रोजन का उत्पादन कैसे बढ़ाया जा सकता है?

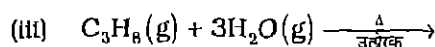
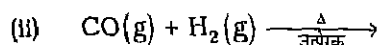
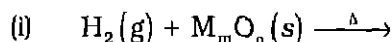
9.5 विद्युत्-अपघटन विधि द्वारा डाइहाइड्रोजन बृहद् स्तर पर किस प्रकार बनाई जा सकती है? इस प्रक्रम में वैद्युत-अपघट्य की क्या भूमिका है?

9.6 निम्नलिखित समीकरणों को पूरा कीजिए–

(i) $H_2(g) + M_mO_n(s) \xrightarrow{\Delta}$

(ii) $CO(g) + H_2(g) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\Delta}$

(iii) $C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\Delta}$

(iv) $Zn(s) + NaOH(aq) \xrightarrow{\text{ऊष्मा}}$

9.7 डाइहाइड्रोजन की अभिक्रियाशीलता के पदों में H–H बंध की उच्च एंथैल्पी के परिणामों की विवेचना कीजिए।

9.8 हाइड्रोजन के (i) इलेक्ट्रॉन न्यून, (ii) इलेक्ट्रॉन परिशुद्ध तथा (iii) इलेक्ट्रॉन समृद्ध यौगिकों से आप क्या समझते हैं? उदाहरणों द्वारा समझाइए।

9.9 संरचना एवं रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर बताइए कि इलेक्ट्रॉन न्यून हाइड्राइड के कौन–कौन से अभिलक्षण होते हैं।

9.10 क्या आप आशा करते हैं कि (C_nH_{2n+2}) कार्बनिक हाइड्राइड लूइस अम्ल या क्षार की भाँति कार्य करेंगे? अपने उत्तर को युक्तिसंगत ठहराइए।

9.11 अरससमीकरणमितीय हाइड्राइड (Non stochiometric hydride) से आप क्या समझते हैं? क्या आप क्षारीय धातुओं से ऐसे यौगिकों की आशा करते हैं? अपने उत्तर को न्यायसंगत ठहराइए।

9.12 हाइड्रोजन भंडारण के लिए धात्विक हाइड्राइड किस प्रकार उपयोगी है? समझाइए।

9.13 कर्तन और वेल्डिंग में परमाण्विय हाइड्रोजन अथवा ऑक्सी हाइड्रोजन टॉर्च किस प्रकार कार्य करती है? समझाइए।

9.14 NH_3, H_2O तथा HF में से किसका हाइड्रोजन बंध का परिमाण उच्चतम अपेक्षित है और क्यों?

9.15 लवणीय हाइड्राइड जल के साथ प्रबल अभिक्रिया करके आग उत्पन्न करती है। क्या इसमें CO_2 (जो एक सुपरिचित अग्निशामक है) का उपयोग हम कर सकते हैं? समझाइए।

9.16 निम्नलिखित को व्यवस्थित कीजिए–

(i) CaH_2, BeH_2 तथा TiH_2 को उनकी बढ़ती हुई विद्युत्चालकता के क्रम में।

(ii) LiH, NaH तथा CsH आयनिक गुण के बढ़ते हुए क्रम में।

(iii) H–H, D–D तथा F–F को उनके बंध-वियोजन एंथैल्पी के बढ़ते हुए क्रम में।

(iv) NaH, MgH_2 तथा H_2O को बढ़ते हुए अपचायक गुण के क्रम में।

9.17 H_2O तथा H_2O_2 की संरचनाओं की तुलना कीजिए।

9.18 जल के स्वत: प्रोटोनीकरण से आप क्या समझते हैं? इसका क्या महत्त्व है?

9.19 F_2 के साथ जल की अभिक्रिया में ऑक्सीकरण तथा अपचयन के पदों पर विचार कीजिए एवं बताइए कि कौन सी स्पीशीज़ ऑक्सीकृत/अपचयित होती है।

9.20 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए–

(i) $PbS(s) + H_2O_2(aq) \rightarrow$

(ii) $MnO_4^-(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow$

(iii) $CaO(s) + H_2O(g) \rightarrow$

(iv) $AlCl_3(g) + H_2O(l) \rightarrow$

(v) $Ca_3N_2(s) + H_2O(l) \rightarrow$

उपरोक्त को (क) जल-अपघटन, (ख) अपचयोपचय (Redox) तथा (ग) जलयोजन अभिक्रियाओं में वर्गीकृत कीजिए।

9.21 बर्फ के साधारण रूप की संरचना का उल्लेख कीजिए।

9.22 जल की अस्थायी एवं स्थायी कठोरता के क्या कारण हैं? वर्णन कीजिए।

9.23 संश्लेषित आयन विनिमयक विधि द्वारा कठोर जल के मृदुकरण के सिद्धांत एवं विधि की विवेचना कीजिए।

9.24 जल के उभयधर्मी स्वभाव को दर्शाने वाले रासायनिक समीकरण लिखिए।

9.25 हाइड्रोजन परॉक्साइड के ऑक्सीकारक एवं अपचायक रूप को अभिक्रियाओं द्वारा समझाइए।

9.26 विखनिजित जल से क्या अभिक्रिया है? यह कैसे प्राप्त किया जा सकता है?

9.27 क्या विखनिजित या आसुत जल पेय-प्रयोजनों में उपयोगी है? यदि नहीं, तो इसे उपयोगी कैसे बनाया जा सकता है?

9.28 जीवमंडल एवं जैव प्रणालियों में जल की उपादेयता को समझाइए।

9.29 जल का कौन सा गुण इसे विलायक के रूप में उपयोगी बनाता है? यह किस प्रकार के यौगिक-
(i) घोल सकता है और (ii) जल-अपघटन कर सकता है?

9.30 H_2O एवं D_2O के गुणों को जानते हुए क्या आप मानते हैं कि D_2O का उपयोग पेय-प्रयोजनों के रूप में लाया जा सकता है?

9.31 'जल-अपघटन' (Hydrolysis) तथा 'जलयोजन' (Hydration) पदों में क्या अंतर है?

9.32 लवणीय हाइड्राइड किस प्रकार कार्बनिक यौगिकों से अति सूक्ष्म जल की मात्रा को हटा सकते हैं?

9.33 परमाणु क्रमांक 15, 19, 23 तथा 44 वाले तत्व यदि डाइहाइड्रोजन से अभिक्रिया कर हाइड्राइड बनाते हैं, तो उनकी प्रकृति से आप क्या आशा करेंगे? जल के प्रति इनके व्यवहार की तुलना कीजिए।

9.34 जब ऐलुमिनियम (III) क्लोराइड एवं पोटैशियम क्लोराइड को अलग-अलग (i) सामान्य जल, (ii) अम्लीय जल एवं (iii) क्षारीय जल से अभिकृत कराया जाएगा, तो आप किन-किन विभिन्न उत्पादों की आशा करेंगे? जहाँ आवश्यक हो, वहाँ रासायनिक समीकरण दीजिए।

9.35 H_2O_2 विरंजन कारक के रूप में कैसे व्यवहार करता है? लिखिए।

9.36 निम्नलिखित पदों से आप क्या समझते हैं?

(i) हाइड्रोजन अर्थव्यवस्था, (ii) हाइड्रोजनीकरण, (iii) सिन्गैस, (iv) भाप अंगार गैस सृति अभिक्रिया तथा (v) ईंधन सेल।

एकक 10

s-ब्लॉक तत्त्व
THE s-BLOCK ELEMENT

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप--

- क्षार-धातुओं एवं उनके यौगिकों के सामान्य अभिलक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- क्षारीय मृदा-धातुओं एवं उनके यौगिको के सामान्य अभिलक्षणों को समझ सकेंगे;
- पोर्टलैंड सीमेन्ट सहित सोडियम एवं कैल्सियम के महत्त्वपूर्ण यौगिकों के निर्माण, गुणों एवं उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे;
- सोडियम, पोटैशियम, मैग्नीशियम व कैल्सियम की जैव महत्ता के बारे में जान सकेंगे।

क्षार एवं क्षारीय मृदा धातु-समूहों के प्रथम तत्त्व इन समूहों के अन्य तत्त्वों से कई गुणों में भिन्न होते हैं।

आवर्त सारणी में s-ब्लॉक के तत्त्व वे तत्त्व हैं। जिनमें अंतिम इलेक्ट्रॉन बाह्यतम s-कक्षक में जाता है। चूँकि s-कक्षक में अधिकतम दो ही इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं, अतः केवल दो ही वर्ग (1 तथा 2) s-ब्लॉक तत्त्वों के अंतर्गत आते हैं। प्रथम वर्ग के तत्त्व हैं– लीथियम (Li), सोडियम (Na), पोटैशियम (K), रूबीडियम (Rb), सीजियम (Cs) एवं फ्रेन्सियम (Fr)। सामान्य रूप से ये तत्त्व क्षार धातुओं के रूप में जाने जाते हैं। चूँकि ये जल के साथ अभिक्रिया करके क्षारीय प्रकृति के हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं, इसलिए इन्हें 'क्षार धातुएँ' कहते हैं। द्वितीय वर्ग के तत्त्व हैं– बेरीलियम (Be), मैग्नीशियम (Mg), कैल्सियम (Ca), स्ट्रॉन्शियम (Sr), बेरियम (Ba) एवं रेडियम (Ra)। बेरीलियम के अतिरिक्त शेष तत्त्व क्षारीय मृदा धातुओं के नाम से जाने जाते हैं। चूँकि इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड की प्रकृति क्षारीय होती है एवं ये ऑक्साइड सामान्यतः भू-पर्पटी* (Earth-Crust) में मिलते हैं, इसलिए इन्हें 'क्षारीय मृदा धातु' कहते हैं।

क्षार धातुओं में सोडियम एवं पोटैशियम प्रचुर मात्रा में मिलते हैं, जबकि लीथियम, रूबीडियम एवं सीजियम अल्प मात्रा में पाए जाते हैं। फ्रेन्सियम एक अति रेडियो सक्रिय तत्त्व है (सारणी 10.1)। फ्रेन्सियम के अधिकतम दीर्घ आयु वाले समस्थानिक ^{223}Fr की अर्ध आयु मात्र 21 मिनट है। क्षारीय मृदा धातुओं की भू-पर्पटी में उपस्थिति के आधार पर कैल्सियम तथा मैग्नीशियम का स्थान क्रमशः पाँचवाँ तथा छठवाँ है। स्ट्रॉन्शियम एवं बेरियम की उपलब्धता बहुत कम है। बेरीलियम एक दुर्लभ धातु है, जबकि रेडियम की मात्रा आग्नेय शैल⁺ में केवल 10^{-10} प्रतिशत है (सारणी 10.2)।

क्षार धातुओं का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [उत्कृष्ट गैस]ns^1 तथा क्षारीय मृदा-धातुओं का विन्यास [उत्कृष्ट गैस]ns^2 है। लीथियम एवं बेरीलियम, जो क्रमशः वर्ग 1 व वर्ग 2 के प्रथम तत्त्व हैं, के कुछ गुण इन वर्गों के अन्य तत्त्वों से भिन्न होते हैं। इस असंगत व्यवहार के कारण दोनों तत्त्व अपने ठीक आगे

---

* पृथ्वी सतह पर पतली चट्टानी सतह भू-पर्पटी कहलाती है। ⁺ मेग्मा (पिघली हुई चट्टान) के शीतलन से बनी कठोर चट्टान।

वाले वर्ग के दूसरे तत्त्वों से गुणों में समानताएँ प्रदर्शित करते हैं। लीथियम के बहुत से गुण मैग्नीशियम तथा बेरीलियम के बहुत से गुण ऐलुमीनियम के गुणों के समान हैं। इस प्रकार की विकर्ण समानताएँ आवर्त सारणी में विकर्ण संबंध (Diagonal Relationship) के रूप में संदर्भित की जाती हैं। तत्त्वों के आयनिक आकार या उनके आवेश/त्रिज्या अनुपात का समान होना ही विकर्ण संबंध का मुख्य आधार है।

एकल संयोजी सोडियम तथा पोटैशियम आयन एवं द्विसंयोजी मैग्नीशियम और कैल्सियम आयन जैव तरलों में बहुतायत में पाए जाते हैं। ये आयन जैवीय क्रियाओं, जैसे– आयन का संतुलन (Maintenance Of Ion Balance) और शिरा आवेग संचरण (Nerve-impulse Conduction) आदि में महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं।

10.1 वर्ग 1 के तत्त्व : क्षार-धातुएँ

क्षार धातुओं के रासायनिक तथा भौतिक गुणों में परमाणु-क्रमांक के साथ एक नियमित प्रवृत्ति पाई जाती है। इन तत्त्वों के परमाण्वीय, भौतिक तथा रासायनिक गुणों का विवेचन यहाँ किया जा रहा है।

10.1.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

सभी क्षार धातुओं के तत्त्वों में एक संयोजी इलेक्ट्रॉन होता है तथा अंतिम दूसरे कोश की उत्कृष्ट गैस की संरचना होती है (सारणी 10.1)। इन तत्त्वों के बाह्यतम कोश में उपस्थित s-इलेक्ट्रॉन को आसानी से त्यागने के कारण ये अत्यधिक धनविद्युतीय तत्त्व एक संयोजी आयन M^+ देते हैं। अतः ये प्रकृति में मुक्त अवस्था में नहीं पाए जाते हैं।

तत्त्व	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
लीथियम	Li	$1s^2 2s^1$
सोडियम	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
पोटैशियम	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
रूबीडियम	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$
सीज़ियम	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
		$4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$ या [Xe]$6s^1$
फ्रेन्सियम	Fr	[Rn]$7s^1$

10.1.2 परमाण्वीय तथा आयनिक त्रिज्या

क्षार धातुओं के परमाणुओं का आकार आवर्त सारणी के किसी विशेष आवर्त में सर्वाधिक होता है। परमाणु-क्रमांक में वृद्धि होने के साथ-साथ परमाणु का आकार बढ़ता जाता है। एक संयोजी आयन (M^+) का आकार उसके जनक परमाणु के आकार की तुलना में कम होता है। क्षार धातुओं की परमाण्वीय तथा आयनिक त्रिज्या वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर बढ़ती जाती है, अर्थात् इनका आकार Li से Cs तक बढ़ता है।

10.1.3 आयनन एंथैल्पी

क्षार धातुओं के आयनन एंथैल्पी का मान बहुत कम होता है। यह वर्ग में लीथियम से सीजियम की ओर नीचे जाने पर कम होता जाता है। इसका कारण यह है कि बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश की तुलना में बढ़ते हुए परमाणु-आकार का प्रभाव अधिक हो जाता है तथा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन नाभिकीय आवेश द्वारा भली-भाँति परिरक्षित होते हैं।

10.1.4 जलयोजन एंथैल्पी

क्षार धातुओं की जलयोजन एंथैल्पी आयनिक आकार के बढ़ने पर घटती जाती है।

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

Li की जलयोजन की मात्रा अधिकतम होती है, इसीलिए लीथियम के अधिकांश लवण (उदाहरणार्थ– $LiCl.2H_2O$) जलयोजित होते हैं।

10.1.5 भौतिक गुण

क्षार धातुएँ बहुत ही नरम, हलकी तथा चाँदी के समान श्वेत होती हैं। बड़ा आकार होने के कारण इनका घनत्व कम होता है, जो लीथियम से सीजियम की ओर नीचे जाने पर कम होता जाता है, यद्यपि पोटैशियम धातु सोडियम की तुलना में हलका होता है। क्षार धातुओं के गलनांक एवं क्वथनांक कम होते हैं, जो इन धातुओं के मात्र एक संयोजी इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण इनके बीच दुर्बल धात्विक बंध को दर्शाते हैं। क्षार धातुएँ तथा इनके लवण ऑक्सीकारक ज्वाला को अभिलाक्षणिक रंग प्रदान करते हैं। इसका कारण यह है कि ज्वाला की ऊष्मा इनके बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को उच्च ऊर्जा-स्तर पर उत्तेजित कर देती है। जब ये इलेक्ट्रॉन पुनः अपनी तलस्थ अवस्था में आता है, तो दृश्य क्षेत्र में विकिरण उत्सर्जन के कारण ज्वाला को रंग प्रदान करता है। ऑक्सीकारक ज्वाला को मिले रंग इस सारणी में दर्शाए गए हैं–

धातु	Li	Na	K	Rb	Cs
रंग	किरमिजी लाल	पीला	बैंगनी	लाल बैंगनी	नीला
λ/nm	670.8	589.2	766.5	780.0	455.5

अतः क्षार धातुओं को इनके ज्वाला-परीक्षण के द्वारा पहचाना जा सकता है तथा इनकी सांद्रता का निर्धारण ज्वाला-प्रकाशमापी (फ्लेम फोटोमीट्री) अथवा परमाण्वीय अवशोषण स्पेक्ट्रोमिती (एटॉमिक ऐब्जॉर्ब्शन स्पेक्ट्रोस्कोपी) द्वारा किया जा

सकता है। इन तत्त्वों को जब प्रकाश द्वारा विकरित किया जाता है, तब प्रकाश-अवशोषण के कारण ये इलेक्ट्रॉन का परित्याग करते हैं। इसी गुण के कारण सीजियम तथा पोटैशियम का प्रयोग प्रकाश-विद्युत् सेल में इलेक्ट्रोड के रूप में किया जाता है।

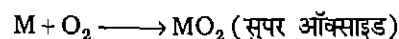
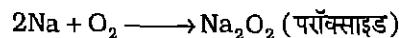
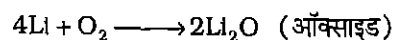
10.1.6 रासायनिक गुण

बड़े आकार तथा कम आयनन एंथैल्पी के कारण धातुएँ अत्यधिक क्रियाशील होती हैं। इनकी क्रियाशीलता वर्ग में ऊपर से नीचे क्रमशः बढ़ती जाती है।

(i) **वायु के साथ अभिक्रियाशीलता** : क्षार धातुएँ वायु की उपस्थिति में मलिन हो जाती हैं, क्योंकि वायु की उपस्थिति में इनपर ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड की परत बन जाती है। ये ऑक्सीजन में तीव्रता से जलकर ऑक्साइड बनाती हैं। लीथियम और सोडियम क्रमशः मोनोऑक्साइड तथा परॉक्साइड का निर्माण करती हैं, जबकि अन्य धातुओं द्वारा सुपर ऑक्साइड आयन का निर्माण होता है। सुपर ऑक्साइड आयन O_2^- बड़े धनायनों, जैसे– K^+, Rb^+ तथा Cs^+ की उपस्थिति में स्थायी होता है।

$4Li + O_2 \longrightarrow 2Li_2O$ (ऑक्साइड)

$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$ (परॉक्साइड)

$M + O_2 \longrightarrow MO_2$ (सुपर ऑक्साइड)

(M = K, Rb, Cs)

इन सभी ऑक्साइडों में क्षार की ऑक्सीकरण अवस्था +1 होती है। लीथियम अपवादस्वरूप वायु में उपस्थित नाइट्रोजन से अभिक्रिया करके नाइट्राइड, Li_3N बना लेता है। इस प्रकार लीथियम भिन्न स्वभाव दर्शाता है। क्षार धातुओं को वायु एवं जल के प्रति उनकी अति सक्रियता के कारण साधारणतया कैरोसिन में रखा जाता है।

उदाहरण 10.1

KO_2 में K की ऑक्सीकरण अवस्था क्या है?

हल

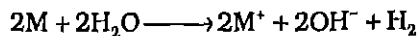
सुपर ऑक्साइड को O_2^- से दर्शाया जाता है। चूँकि यौगिक उदासीन है, अतः इसमें K की ऑक्सीकरण अवस्था +1 है।

सारणी 10.1 क्षार धातुओं के परमाण्वीय एवं भौतिक गुण
(Atomic and Physical Properties of the Alkali Metals)

गुण	लीथियम Li	सोडियम Na	पोटैशियम K	रूबीडियम Rb	सीजियम Cs	फ्रेन्सियम Fr
परमाणु-क्रमांक	3	11	19	37	55	87
परमाणु द्रव्यमान ($g\ mol^{-1}$)	6.94	22.99	39.10	85.47	132.91	(223)
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	[He] $2s^1$	[Ne] $3S^1$	[Ar] $4s^1$	[Kr] $5s^1$	[Xe] $6s^1$	[Rn] $7s^1$
आयनन एंथैल्पी/$kJ\ mol^{-1}$	520	496	419	403	376	~ 375
जलयोजन एंथैल्पी/$kJ\ mol^{-1}$	–506	–406	–330	–310	–276	–
धात्विक त्रिज्या/pm	152	186	227	248	265	–
आयनिक त्रिज्या M^+/pm	76	102	138	152	167	(180)
गलनांक/K	454	371	336	312	302	–
क्वथनांक/K	1615	1156	1032	961	944	–
घनत्व/$g\ cm^{-3}$	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90	–
मानक विभव $E^\ominus/V$ (M^+/M) के लिए	–3.04	–2.714	–2.925	–2.930	–2.927	–
स्थलमंडल+ में प्राप्ति	18*	2.27**	1.84**	78–12*	2–6*	~ 10^{-18}*

* ppm (Part per million), **भारात्मक %, +स्थलमंडलः पृथ्वी का बाह्यतल; इसकी पर्पटी तथा ऊपरी मेंटल का भाग।

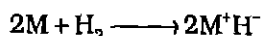
(ii) जल के साथ अभिक्रियाशीलता : क्षार धातुएँ जल के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रॉक्साइड एवं डाइहाइड्रोजन बनाती हैं।

$$2M + 2H_2O \longrightarrow 2M^+ + 2OH^- + H_2$$

(M = क्षार धातु)

यद्यपि लीथियम के $E^\ominus$ का मान अधिकतम ऋणात्मक होता है, परंतु जल के साथ इसकी अभिक्रियाशीलता सोडियम की तुलना में कम है, जबकि सोडियम के $E^\ominus$ का मान अन्य क्षार धातुओं की अपेक्षा न्यून ऋणात्मक होता है। लीथियम के इस व्यवहार का कारण इसके छोटे आकार तथा अत्यधिक जलयोजन ऊर्जा का होना है। अन्य क्षार धातुएँ जल के साथ विस्फोटी अभिक्रिया करती हैं।

ये क्षार धातुएँ प्रोटॉनदाता (जैसे–ऐल्कोहॉल, गैसीय अमोनिया, ऐल्काइन आदि) से भी अभिक्रियाएँ करती हैं।

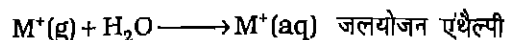
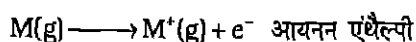
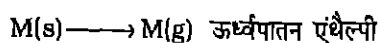
(iii) डाइहाइड्रोजन से अभिक्रियाशीलता : लगभग 673K (लीथियम के लिए 1073K) पर क्षार धातुएँ डाइहाइड्रोजन से अभिक्रिया कर हाइड्राइड बनाती हैं। सभी क्षार धातुओं के हाइड्राइड ठोस एवं आयनिक होते हैं। इन हाइड्राइडों के गलनांक उच्च होते हैं।

$$2M + H_2 \longrightarrow 2M^+H^-$$

(iv) हैलोजेन से अभिक्रियाशीलता : क्षार धातुएँ हैलोजेन से शीघ्र प्रबल अभिक्रिया करके आयनिक हैलाइड M^+X^- बनाती हैं, हालाँकि लीथियम के हैलाइड आंशिक रूप से सहसंयोजक होते हैं। इसका कारण लीथियम की उच्च ध्रुवण-क्षमता है। (धनायन के कारण ऋणायन के इलेक्ट्रॉन अभ्र का विकृत होना 'ध्रुवणता' कहलाता है।) लीथियम आयन का आकार छोटा है, अतः यह हैलाइड आयन के इलेक्ट्रॉन अभ्र को विकृत करने की अधिक क्षमता दर्शाता है। चूँकि बड़े आकार का ऋणायन आसानी से विकृत हो जाता है, इसलिए लीथियम आयोडाइड सहसंयोजक प्रकृति सबसे अधिक दर्शाते हैं।

(v) अपचायक प्रकृति : क्षार धातुएँ प्रबल अपचायक के रूप में कार्य करती हैं, जिनमें लीथियम प्रबलतम एवं सोडियम दुर्बलतम अपचायक हैं (सारणी 10.1)। मानक इलेक्ट्रोड विभव ($E^\ominus$), जो अपचायक क्षमता का मापक है, संपूर्ण परिवर्तन का प्रतिनिधित्व करता है–

$$M(s) \longrightarrow M(g) \quad \text{ऊर्ध्वपातन एंथैल्पी}$$

$$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^- \quad \text{आयनन एंथैल्पी}$$

$$M^+(g) + H_2O \longrightarrow M^+(aq) \quad \text{जलयोजन एंथैल्पी}$$

लीथियम आयन का आकार छोटा होने के कारण इसकी जलयोजन एंथैल्पी का मान अधिकतम होता है, जो इसके उच्च ऋणात्मक $E^\ominus$ मान तथा इसके प्रबल अपचायक होने की पुष्टि करता है।

उदाहरण 10.2

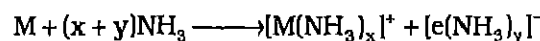
Cl_2/Cl^- के लिए $E^\ominus$ का मान +1.36, I_2/I^- के लिए + 0.53, Ag^+/Ag के लिए +0.79, Na^+/Na के लिए –2.71 एवं Li^+/Li के लिए –3.04 है। निम्नलिखित को उनकी घटती हुई अपचायक क्षमता के अनुसार व्यवस्थित कीजिए–

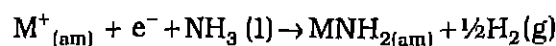
I^-, Ag, Cl^-, Li, Na

हल

क्रम इस प्रकार है : $Li > Na > I^- > Ag > Cl^-$

(vi) द्रव अमोनिया में विलयन : क्षार धातुएँ द्रव अमोनिया में घुलनशील हैं। अमोनिया में इनके विलयन का रंग गहरा नीला होता है एवं विलयन प्रकृति में विद्युत् का सुचालक होता है–

$$M + (x + y)NH_3 \longrightarrow [M(NH_3)_x]^+ + [e(NH_3)_y]^-$$

विलयन का नीला रंग अमोनीकृत इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है, जो दृश्यप्रकाश क्षेत्र की संगत ऊर्जा का अवशोषण करके विलयन को नीला रंग प्रदान करते हैं। अमोनीकृत विलयन अनुचुंबकीय (Paramagnetic) होता है, जो कुछ समय पड़े रहने पर हाइड्रोजन को मुक्त करता है। फलस्वरूप विलयन में ऐमाइड बनता है।

$$M^+_{(am)} + e^- + NH_3(l) \rightarrow MNH_{2(am)} + \tfrac{1}{2}H_2(g)$$

(जहाँ 'am' अमोनीकृत विलयन दर्शाता है।) सांद्र विलयन में नीला रंग ब्रॉन्ज रंग में बदल जाता है और विलयन प्रतिचुंबकीय (Diamagnetic) हो जाता है।

10.1.7 उपयोग

लीथियम का उपयोग महत्त्वपूर्ण मिश्रधातुओं के निर्माण में होता है। उदाहरणार्थ–लैड के साथ यह श्वेत धातु (White metal) बनाता है, जिससे इंजन की बियरिंग बनाई जाती है। ऐलुमीनियम के साथ मिलकर लीथियम उच्च शक्ति का मिश्रधातु बनाता है, जिसका उपयोग वायुयानों के निर्माण में होता है। मैग्नीशियम के साथ उसकी मिश्रधातु का उपयोग कवच-प्लेट (Armour-

plate) बनाने में तथा लीथियम का उपयोग ताप नाभिकीय अभिक्रियाओं के अतिरिक्त विद्युत् रासायनिक सेलों में भी होता है। सोडियम का उपयोग Na/Pb मिश्रधातु में होता है, जो $PbEt_4$ तथा $PbMe_4$ के निर्माण के लिए आवश्यक है। इन कार्बलैड यौगिकों का उपयोग पूर्व में पेट्रोल में अपस्फोटरोधी (Antihknock) के रूप में होता था, परंतु अब अधिकतर वाहनों में सीसारहित (Lead-free) पेट्रोल का उपयोग होने लगा है। द्रव सोडियम धातु का उपयोग नाभिकीय रिऐक्टर में शीतलक (Coolant) के रूप में होता है। जैवीय क्रियाओं में पोटैशियम की महत्त्वपूर्ण भूमिका है। पोटैशियम क्लोराइड का उपयोग उर्वरक के रूप में तथा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड का उपयोग मृदु साबुन के निर्माण में और कार्बन डाइऑक्साइड के अवशोषक के रूप में भी होता है। सीजियम का उपयोग प्रकाश वैद्युत् सेल (Photoelectric cells) में होता है।

10.2 क्षार धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण

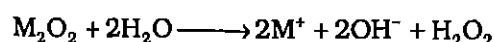
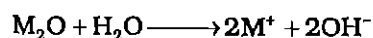
क्षार धातुओं के सभी यौगिक साधारणतया आयनिक प्रकृति के होते हैं। इनमें से कुछ यौगिकों के सामान्य अभिलक्षणों की विवेचना यहाँ की जा रही है।

10.2.1 ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड

वायु के आधिक्य में दहन करने पर लीथियम मुख्य रूप से मोनोऑक्साइड Li_2O (एवं कुछ परॉक्साइड Li_2O_2), सोडियम परॉक्साइड Na_2O_2 (एवं कुछ सुपर ऑक्साइड NaO_2 भी) बनाते हैं, जबकि पोटैशियम, रूबीडियम तथा सीजियम सुपर ऑक्साइड (MO_2) बनाते हैं। अनुकूल परिस्थितियों में M_2O, M_2O_2 एवं MO_2 शुद्ध रूप में बनाए जा सकते हैं। धातु-आयनों का आकार बढ़ने के साथ-साथ परॉक्साइडों तथा सुपर ऑक्साइडों के स्थायित्व में भी वृद्धि होती है। इसका कारण जालक ऊर्जा-प्रभाव (Lattice Energy Effect) के फलस्वरूप बड़े ऋणायनों का बड़े धनायनों द्वारा स्थायित्व प्रदान करना है। ये ऑक्साइड सरलतापूर्वक जल अपघटित होकर हाइड्रॉक्साइड में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$M_2O + H_2O \longrightarrow 2M^+ + 2OH^-$$

$$M_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2 + O_2$$

शुद्ध अवस्था में ऑक्साइड एवं परॉक्साइड रंगहीन होते हैं, परंतु सुपर ऑक्साइड पीले या नारंगी रंग के होते हैं। सुपर ऑक्साइड भी अनुचुंबकीय (Paramagnetic) होते हैं। अकार्बनिक रसायन में सोडियम परॉक्साइड को ऑक्सीकारक के रूप में प्रयोग में लाया जाता है।

उदाहरण 10.3

KO_2 अनुचुंबकीय क्यों होता है?

हल

KO_2 तथा O_2^- में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन π^*2p आण्विक आर्बिटल में होने के कारण KO_2 अनुचुंबकीय होता है।

ऑक्साइड तथा जल-अभिक्रिया से प्राप्त हाइड्रॉक्साइड श्वेत क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। क्षार धातुओं के हाइड्रॉक्साइड प्रबलतम क्षारक होते हैं। ये जल में अत्यधिक ऊष्मा के उत्सर्जन के साथ आसानी से घुल जाते हैं। जल में इनके घुलने का कारण तीव्र जलयोजन है।

10.2.2 हैलाइड

क्षार धातुओं के हैलाइड, MX, (X = F, Cl, Br, I) उच्च गलनांक वाले रंगहीन, क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ होते हैं। इन्हें उपयुक्त ऑक्साइड, हाइड्रॉक्साइड या कार्बोनेट की हाइड्रोहेलिक अम्ल (HX) के साथ अभिक्रिया करके बनाया जा सकता है। इन सभी हैलाइडों की संभवन एंथैल्पी उच्च ऋणात्मक होती है। क्षार धातुओं के फ्लुओराइडों के $\Delta_f H^\ominus$ का मान वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर कम ऋणात्मक होता जाता है, जबकि इन क्षार धातुओं के क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड के $\Delta_f H^\ominus$ का मान ठीक इससे विपरीत होता है। किसी धातु-विशेष के लिए $\Delta_f H^\ominus$ का मान फ्लुओराइड से आयोडाइड तक हमेशा कम ऋणात्मक होता जाता है।

गलनांक एवं क्वथनांक का क्रम हमेशा फ्लुओराइड > क्लोराइड > ब्रोमाइड > आयोडाइड के अनुसार होता है। ये सभी हैलाइड जल में घुलनशील होते हैं। जल में LiF की निम्न विलेयता इसकी उच्च जालक ऊर्जा (Latice Energy) के कारण तथा CsI की निम्न विलेयता Cs^+ तथा I^- की निम्न जलयोजन ऊर्जा (Hydration Energy) के कारण है। लीथियम के अन्य हैलाइड एथानॉल, ऐसीटोन और एथिल ऐसीटेट में घुलनशील हैं। LiCl पिरीडीन में भी घुलनशील हैं।

10.2.3 ऑक्सो-अम्लों के लवण

ऑक्सो-अम्ल वे होते हैं, जिनमें जिस परमाणु पर अम्लीय प्रोटॉन से युक्त हाइड्रॉक्सिल समूह होता है, उसी परमाणु पर

ऑक्सो समूह जुड़ा रहता है। जैसे–कार्बोनिक अम्ल, H_2CO_3 $[OC(OH)_2]$ सल्फ्यूरिक अम्ल, H_2SO_4 $[O_2S(OH)_2]$ क्षार धातुएँ–सभी ऑक्सो-अम्लों के साथ लवण बनाते हैं। ये साधारणतया जल में घुलनशील होते हैं तथा तापीय स्थायी होते हैं। इनके कार्बोनेटों (M_2CO_3) एवं हाइड्रोजन कार्बोनेटों $(MHCO_3)$ का तापीय स्थायित्व अत्यधिक होता है। चूँकि वर्ग में ऊपर से नीचे धनविद्युतीय स्वभाव बढ़ता है, अतः कार्बोनेटों एवं हाइड्रोजन कार्बोनेटों का स्थायित्व भी बढ़ता है। लीथियम कार्बोनेट ताप के प्रति अधिक स्थायी नहीं होता है। लीथियम का आकार छोटा होने के कारण यह बड़े ऋणापन CO_3^{2-} को ध्रुवित कर अधिक स्थायी Li_2O एवं CO_2 का विरचन करता है। इसके हाइड्रोजन कार्बोनेट का अस्तित्व ठोस अवस्था में नहीं होता है।

10.3 लीथियम का असंगत व्यवहार

निम्नलिखित कारणों से लीथियम का व्यवहार असंगत है–
(क) इसके परमाणु एवं आयन (Li^+) का असामान्य छोटा आकार, (ख) उच्च ध्रुवण-क्षमता (अर्थात् आवेश/त्रिज्या अनुपात)। परिणामस्वरूप लीथियम यौगिकों की सहसंयोजक प्रवृत्ति अधिक होती है। इसी कारण ये कार्बनिक विलायकों में घुलनशील होते हैं। लीथियम मैग्नीशियम से विकर्ण संबंध दर्शाता है, जिसका वर्णन आगे (खंड 10.3.2 में) दिया गया है।

10.3.1 लीथियम एवं अन्य क्षार धातुओं में असमानताओं के मुख्य बिंदु

(i) लीथियम अत्यधिक कठोर है। इसका गलनांक एवं क्वथनांक अन्य क्षार धातुओं की तुलना में अधिक है।

(ii) लीथियम की अभिक्रियाशीलता अन्य क्षार धातुओं की अपेक्षा सबसे कम है, परंतु यह प्रबलतम अपचायक का कार्य करता है। वायु में दहन के फलस्वरूप लीथियम मुख्यतः मोनोऑक्साइड (Li_2O) बनाता है। अन्य क्षार धातुओं के विपरीत लीथियम नाइट्रोजन के साथ अभिक्रिया करके नाइट्राइड (Li_3N) भी बना लेता है।

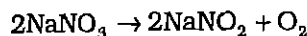
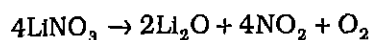
(iii) LiCl प्रस्वेद्य (Deliquescent) है एवं हाइड्रेट, $LiCl.2H_2O$ के रूप में क्रिस्टलित होता है, जबकि अन्य क्षार धातुओं के क्लोराइड हाइड्रेट नहीं बनाते हैं।

(iv) लीथियम हाइड्रोजनकार्बोनेट ठोस अवस्था में प्राप्य नहीं है, जबकि अन्य क्षार धातु ठोस हाइड्रोजनकार्बोनेट बनाते हैं।

(v) लीथियम एथाइन (Ethyne) से अभिक्रिया करके एथाइनाइड (Ethynide) नहीं बनाता है, जबकि अन्य क्षार धातुएँ ऐसा करती हैं।

(vi) लीथियम नाइट्रेट गरम करने पर लीथियम ऑक्साइड, Li_2O देता है, जबकि अन्य क्षार धातुएँ नाइट्रेट विघटित होकर नाइट्राइट देती हैं।

$$4LiNO_3 \rightarrow 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$$

$$2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2$$

(vii) अन्य क्षार धातुओं के फ्लुओराइड एवं ऑक्साइड की तुलना में LiF एवं Li_2O जल में कम विलेय हैं।

10.3.2 लीथियम एवं मैग्नीशियम में समानताओं के बिंदु

लीथियम एवं मैग्नीशियम में समानताएँ मुख्य रूप से विचारणीय हैं। इनके समान आकार के कारण ऐसा होता है। Li तथा Mg की परमाण्वीय त्रिज्या क्रमशः 152 pm तथा 160 pm है। Li^+ तथा Mg^{2+} की आयनिक त्रिज्या क्रमशः 76 pm एवं 72 pm है। लीथियम एवं मैग्नीशियम में समानताएँ निम्नलिखित हैं–

(i) लीथियम एवं मैग्नीशियम अपने वर्गों की अन्य धातुओं की तुलना में कठोर तथा हलकी धातुएँ हैं।

(ii) लीथियम एवं मैग्नीशियम जल के साथ धीमी गति से अभिक्रिया करते हैं। इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड बहुत कम घुलनशील हैं। हाइड्रॉक्साइड गरम करने पर विघटित हो जाते हैं। दोनों ही नाइट्रोजन से सीधे संयोग करके नाइट्राइड क्रमशः Li_3N एवं Mg_3N_2 बनाते हैं।

(iii) Li_2O एवं MgO ऑक्सीजन के आधिक्य से अभिक्रिया करके सुपर ऑक्साइड नहीं बनाते हैं।

(iv) लीथियम एवं मैग्नीशियम धातुओं के कार्बोनेट गरम करने पर सरलतापूर्वक विघटित होकर उनके ऑक्साइड एवं CO_2 बनाते हैं। दोनों ही ठोस हाइड्रोजनकार्बोनेट नहीं बनाते हैं।

(v) LiCl एवं $MgCl_2$ एथेनॉल में विलेय हैं।

(vi) LiCl एवं $MgCl_2$ दोनों ही प्रस्वेद्य (Deliquescent) यौगिक हैं। ये जलीय विलयन से $LiCl.2H_2O$ एवं $MgCl_2.8H_2O$ के रूप में क्रिस्टलीकृत होते हैं।

10.4 सोडियम के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक

औद्योगिक स्तर पर सोडियम के महत्त्वपूर्ण यौगिक हैं: सोडियम कार्बोनेट, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, सोडियम क्लोराइड एवं सोडियम

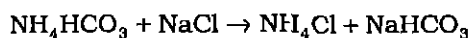
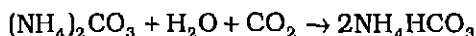
बाइकार्बोनेट। इन यौगिकों के औद्योगिक निर्माण एवं उपयोगों का वर्णन नीचे किया जा रहा है।

सोडियम कार्बोनेट (धावन सोडा) $Na_2CO_3.10H_2O$

साधारणतया सोडियम कार्बोनेट 'साल्वे विधि' द्वारा बनाया जाता है। इस प्रक्रिया में लाभ यह है कि सोडियम हाइड्रोजनकार्बोनेट, जो अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट एवं सोडियम क्लोराइड के संयोग से अवक्षेपित होता है, अल्प विलेय होता है। अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट, CO_2 गैस को सोडियम क्लोराइड के अमोनिया से संतृप्त सांद्र विलयन में प्रवाहित कर बनाया जाता है। वहाँ पहले अमोनियम कार्बोनेट और फिर अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट बनता है। संपूर्ण प्रक्रम की अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं–

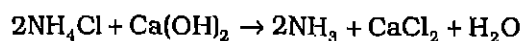
$$2NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

इस प्रकार सोडियम बाइकार्बोनेट के क्रिस्टल पृथक् हो जाते हैं, जिन्हें गरम करके सोडियम कार्बोनेट प्राप्त किया जाता है–

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

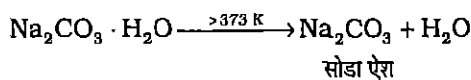
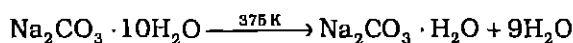
इस प्रक्रम में NH_4Cl युक्त विलयन की $Ca(OH)_2$ से अभिक्रिया पर NH_3 को पुनः प्राप्त किया जा सकता है। कैल्सियम क्लोराइड सह-उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है–

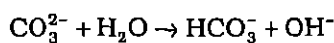
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

यहाँ यह उल्लेखनीय है कि साल्वे विधि का उपयोग पोटैशियम कार्बोनेट के निर्माण में नहीं किया जा सकता है, क्योंकि पोटैशियम हाइड्रोजनकार्बोनेट की अधिक विलेयता के कारण इसे पोटैशियम क्लोराइड के संतृप्त विलयन में अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट के संयोग द्वारा अवक्षेपित करना संभव नहीं है।

गुण

सोडियम कार्बोनेट श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है, जो डेकाहाइड्रेट $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ के रूप में पाया जाता है। इसे 'धावन सोडा' (Washing Soda) भी कहते हैं। यह जल में आसानी से घुल जाता है। गरम करने पर डेकाहाइड्रेट क्रिस्टलीय जल त्यागकर मोनोहाइड्रेट में बदल जाता है। 373 K से उच्च ताप पर मोनोहाइड्रेट पूर्ण रूप से शुष्क हो जाता है एवं एक श्वेत रंग के चूर्ण में बदल जाता है, जिसे 'सोडा ऐश' (Soda Ash) कहते हैं।

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow{375\,K} Na_2CO_3 \cdot H_2O + 9H_2O$$

$$Na_2CO_3 \cdot H_2O \xrightarrow{>373\,K} \underset{\text{सोडा ऐश}}{Na_2CO_3} + H_2O$$

सोडियम कार्बोनेट का कार्बोनेट वाला भाग जल-अपघटित होकर क्षारीय विलयन बनाता है–

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$$

उपयोग

(1) जल के मृदुकरण, धुलाई एवं निर्मलन में;
(2) काँच, साबुन, बोरेक्स एवं कास्टिक सोडा के निर्माण में;
(3) कागज, पेन्ट एवं वस्त्र उद्योग में; और
(4) प्रयोगशाला में गुणात्मक एवं मात्रात्मक विश्लेषण में अभिकर्मक के रूप में।

सोडियम क्लोराइड (NaCl)

सोडियम क्लोराइड का मुख्य स्रोत समुद्री जल है, जिसमें लगभग 2.7 से 2.9 प्रतिशत (भारात्मक) तक लवण होता है। हमारे देश जैसे देशों में समुद्री जल के वाष्पीकरण द्वारा साधारण नमक प्राप्त किया जाता है। हमारे देश में सूर्य से वाष्पीकरण द्वारा लगभग 50 लाख टन नमक का उत्पादन प्रतिवर्ष किया जाता है। अपरिष्कृत नमक, जो ब्राइन विलयन के क्रिस्टलीकरण से प्राप्त किया जाता है, में सोडियम सल्फेट, कैल्सियम सल्फेट, कैल्सियम क्लोराइड एवं मैग्नीशियम क्लोराइड अशुद्धि के रूप में होते हैं। कैल्सियम क्लोराइड $CaCl_2$ एवं मैग्नीशियम क्लोराइड $MgCl_2$ की अशुद्धि का कारण उनका प्रस्वेद्य (Deliquescent) होना है (अर्थात् ये सरलतापूर्वक वायुमंडल से नमी का अवशोषण करते हैं)। शुद्ध सोडियम क्लोराइड प्राप्त करने के लिए अपरिष्कृत लवण को जल की न्यूनतम मात्रा में घोला जाता है, जिसमें अविलेय अशुद्धियाँ पृथक् हो जाती हैं। जब विलयन को हाइड्रोजन क्लोराइड गैस से संतृप्त करते हैं, तब सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल पृथक् हो जाते हैं। कैल्सियम एवं मैग्नीशियम क्लोराइड सोडियम क्लोराइड से अधिक विलेय होने के कारण विलयन में ही रहते हैं।

सोडियम क्लोराइड का गलनांक 1081 K है। जल में इसकी विलेयता 273 K पर 36.0 g प्रति 100 g जल है। ताप बढ़ाने पर विलेयता पर विशेष प्रभाव नहीं पड़ता है।

उपयोग

(i) साधारण नमक के रूप में, तथा
(ii) Na_2O_2, NaOH एवं Na_2CO_3 बनाने में।

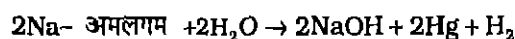
सोडियम हाइड्रॉक्साइड (कास्टिक सोडा), NaOH

औद्योगिक स्तर पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड का उत्पादन कास्टनर-कैलनर सेल में सोडियम क्लोराइड के विद्युत्-अपघटन द्वारा किया जाता है। मर्करी कैथोड एवं कार्बन ऐनोड का उपयोग करके लवण-जल का विद्युत्-अपघटन सेल में किया जाता है। सोडियम धातु मर्करी कैथोड पर विसर्जित होकर मर्करी के साथ संयुक्त होकर सोडियम अमलगम बनाता है। ऐनोड पर क्लोरीन गैस मुक्त होती है।

कैथोड : $Na^+ + e^- \xrightarrow{Hg} Na^-$ अमलगम

ऐनोड : $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

अमलगम जल से अभिक्रिया करके सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं हाइड्रोजन गैस देता है।

$2Na-$ अमलगम $+ 2H_2O \rightarrow 2NaOH + 2Hg + H_2$

सोडियम हाइड्रॉक्साइड पारभासी श्वेत ठोस पदार्थ है। इसका गलनांक 591 K है। यह जल में शीघ्रता से विलेय होकर क्षारीय विलयन बनाता है। सोडियम हाइड्रॉक्साइड के क्रिस्टल प्रस्वेद्य (Deliquescent) होते हैं। सतह पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन वायुमंडलीय CO_2 से अभिक्रिया करके Na_2CO_3 बनाता है।

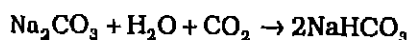
उपयोग

(i) साबुन, कागज़, कृत्रिम रेशम तथा कई अन्य रसायनों के निर्माण में;
(ii) पेट्रोलियम के परिष्करण में;
(iii) बॉक्साइट के शुद्धिकरण में;
(iv) वस्त्र-उद्योग में सूती वस्त्रों के मर्सरीकरण में;
(v) शुद्ध वसा एवं तेलों के निर्माण में; तथा
(vi) प्रयोगशाला-अभिकर्मक के रूप में।

सोडियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट (बेकिंग सोडा), $NaHCO_3$

सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट को 'बेकिंग सोडा' भी कहा जाता है, क्योंकि यह गरम करने पर विघटित होकर कार्बन-डाइऑक्साइड के बुलबुले देता है। (इसीलिए पेस्ट्री, केक आदि में छोटे-छोटे छिद्र हो जाते हैं। फलत: वे हलके तथा परिफुल्लित (Fluffy) बन जाते हैं।)

सोडियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट को सोडियम कार्बोनेट के विलयन में CO_2 गैस से संतृप्त करके बनाया जाता है। सोडियम हाइड्रोजनकार्बोनेट का श्वेत चूर्ण कम विलेय होने के कारण पृथक् हो जाता है।

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3$$

सोडियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट चर्म रोगों में मंद पूतिराधी (Mild Antiseptic) के रूप में; साथ ही अग्निशमन यंत्र में भी होता है।

10.5 सोडियम एवं पोटैशियम की जैव उपयोगिता

70 किलो के वज़न वाले एक सामान्य व्यक्ति में लगभग 90 ग्राम सोडियम एवं 170 ग्राम पोटैशियम होता है, जबकि लोहा केवल 5 ग्राम तथा ताँबा 0.06 ग्राम होता है।

सोडियम आयन मुख्यत: अंतराकाशीय द्रव में उपस्थित रक्त प्लाज़्मा, जो कोशिकाओं को घेरे रहता है, में पाया जाता है। यह आयन शिरा-संकेतों के संचरण में भाग लेते हैं, जो कोशिका झिल्ली में जलप्रवाह को नियमित करते हैं तथा कोशिकाओं में शर्करा और एमीनो अम्लों के प्रवाह को भी नियंत्रित करते हैं। सोडियम एवं पोटैशियम रासायनिक रूप से समान होते हुए भी कोशिका झिल्ली को पार करने की क्षमता एवं एन्ज़ाइम को सक्रिय करने में मात्रात्मक रूप से भिन्न हैं। इसीलिए कोशिका द्रव में पोटैशियम धनायन बहुतायत में होते हैं। जहाँ ये एन्ज़ाइम को सक्रिय करते हैं तथा ग्लूकोज़ के ऑक्सीकरण से ATP बनने में भाग लेते हैं। सोडियम आयन शिरा-संकेतों के संचरण के लिए उत्तरदायी है।

कोशिका झिल्ली के अन्य हिस्सों में पाए जाने वाले सोडियम एवं पोटैशियम आयनों की सांद्रता में उल्लेखनीय भिन्नता पाई जाती है। उदाहरण के लिए– रक्त प्लाज़्मा में लाल रक्त कोशिकाओं में सोडियम की मात्रा 143 $m\,molL^{-1}$ है, जबकि पोटैशियम का स्तर केवल 5 $m\,molL^{-1}$ है। यह सांद्रता 10 $m\,molL^{-1}$ (Na^+) एवं 105 $m\,molL^{-1}$(K^+) तक परिवर्तित हो सकती है। यह असाधारण आयनिक उतार-चढ़ाव, जिसे 'सोडियम पोटैशियम पंप' कहते हैं, सेल झिल्ली पर कार्य करता है, जो मनुष्य की विश्रामावस्था के कुल उपभोगित ATP की एक-तिहाई से ज़्यादा का उपयोग कर लेता है, जो मात्रा लगभग 15 किलो प्रति 24 घंटे तक हो सकती है।

10.6 वर्ग 2 के तत्त्व: क्षारीय मृदा धातुएँ

आवर्त सारणी के वर्ग 2 के तत्त्व हैं– बेरीलियम, मैग्नीशियम, कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम, बेरियम एवं रेडियम। बेरीलियम के अतिरिक्त अन्य तत्त्व संयुक्त रूप से 'मृदा धातुएँ' कहलाती हैं। प्रथम तत्त्व बेरीलियम वर्ग के अन्य तत्त्वों से भिन्नता दर्शाता है एवं ऐलुमीनियम के साथ विकर्ण संबंध (Diagonal Relationship) दर्शाता है। मृदा धातुओं के परमाण्वीय तथा भौतिक गुण सारणी 10.2 में दर्शाए गए हैं।

10.6.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

इन तत्त्वों के संयोजकता-कोश के s-कक्षक में 2 इलेक्ट्रॉन होते हैं (सारणी 10.2)। इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [उत्कृष्ट गैस] ns^2 होता है। क्षार धातुओं के समान ही इनके भी यौगिक मुख्यतः आयनिक प्रकृति के होते हैं।

तत्त्व	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
बेरीलियम	Be	$1s^22s^2$
मैग्नीशियम	Mg	$1s^22s^22p^63s^2$
कैल्सियम	Ca	$1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$
स्ट्रॉन्शियम	Sr	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^65s^2$
बेरियम	Ba	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$ $4d^{10}5s^25p^66s^2$ या [Xe] $6s^2$
रेडियम	Ra	[Rn]$7s^2$

10.6.2 परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्या

आवर्त सारणी के संगत आवर्तों में क्षार धातुओं की तुलना में क्षारीय मृदा धातुओं की परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्याएँ छोटी होती हैं। इसका कारण इन तत्त्वों के नाभिकीय आवेशों में वृद्धि होना है।

10.6.3 आयनन एंथैल्पी

क्षारीय मृदा धातुओं के परमाणुओं के बड़े आकार के कारण इनकी आयनन एंथैल्पी के मान न्यून होते हैं। चूँकि वर्ग में आकार ऊपर से नीचे क्रमशः बढ़ता जाता है, अतः इनकी आयनन एंथैल्पी के मान कम होते जाते हैं (सारणी 10.2)। क्षारीय मृदा धातुओं के प्रथम आयनन एंथैल्पी का मान क्षार धातुओं के प्रथम आयनन एंथैल्पी के मानों की तुलना में अधिक है। यह इनकी क्षार धातुओं की संगत तुलनात्मक रूप से छोटे आकार होने के कारण होती है, परंतु यह देखना रुचिकर है कि इनके द्वितीय आयनन एंथैल्पी के मान क्षार धातुओं के द्वितीय आयनन एंथैल्पी के मानों की तुलना में कम हैं।

10.6.4 जलयोजन एंथैल्पी

क्षार धातुओं के समान इसमें भी वर्ग में ऊपर से नीचे आयनिक आकार बढ़ने पर इनकी जलयोजन एंथैल्पी के मान कम होते जाते हैं।

$Be^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$

क्षारीय मृदा धातुओं की जलयोजन एंथैल्पी क्षार धातुओं की जलयोजन एंथैल्पी की तुलना में ज्यादा होती है। इसीलिए मृदा धातुओं के यौगिक क्षार धातुओं के यौगिकों की तुलना

सारणी 10.2 क्षारीय मृदा धातुओं के परमाण्वीय एवं भौतिक गुण
(Atomic and Physical Properties of the Alkaline Earth Metals)

गुण	बेरीलियम BE	मैग्नीशियम MG	कैल्सियम CA	स्ट्रॉन्शियम SR	बेरियम BA	रेडियम RA
परमाणु-क्रमांक	4	12	20	38	56	88
परमाणु द्रव्यमान/g mol^{-1}	9.01	24.31	40.08	87.62	137.33	226.03
इलेक्ट्रॉनिक-विन्यास	[He]$2s^2$	[Ne]$3s^2$	[Ar]$4s^2$	[Kr]$5s^2$	[Xe]$6s^2$	[Rn]$7s^2$
आयनन एंथैल्पी (I)/kJ mol^{-1}	899	737	590	549	503	509
आयनन एंथैल्पी (II)/kJ mol^{-1}	1757	1450	1145	1064	965	979
जलयोजन एंथैल्पी (kJ mol^{-1})	–2494	–1921	–1577	–1443	–1305	–
धात्विक त्रिज्या/pm	112	160	197	215	222	–
आयनिक त्रिज्या M^{2+}/pm	31	72	100	118	135	148
गलनांक/K	1560	924	1124	1062	1002	973
क्वथनांक/K	2745	1363	1767	1655	2078	(1973)
घनत्व/g cm^{-3}	1.84	1.74	1.55	2.63	3.59	(5.5)
मानक विभव $E^\ominus$/V(M^{2+}/M) के लिए	–1.97	–2.36	–2.84	–2.89	–2.92	–2.92
स्थलमंडल में प्राप्ति	2*	2.76**	4.6**	384*	390*	10^{-6}*

* पी.पी.एम ** भारात्मक प्रतिशत

में अधिक जलयोजित होते हैं। जैसे–$MgCl_2$ एवं $CaCl_2$ जलयोजित अवस्था $MgCl_2.6H_2O$ एवं $CaCl_2.6H_2O$ में पाए जाते हैं, जबकि NaCl एवं KCl ऐसे हाइड्रेट नहीं बनाते हैं।

10.6.5 भौतिक गुण

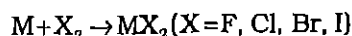
क्षारीय मृदा धातुएँ सामान्यतया चाँदी की भाँति सफेद, चमकदार एवं नरम, परंतु अन्य धातुओं की तुलना में कठोर होती हैं। बेरीलियम तथा मैग्नीशियम लगभग धूसर रंग (Greyish) के होते हैं। इनके गलनांक एवं क्वथनांक क्षार धातुओं की तुलना में उच्च होते हैं, क्योंकि इनका आकार छोटा होता है। फिर भी इनके गलनांकों तथा क्वथनांकों में कोई नियमित परिवर्तन नहीं दिखता है। निम्न आयनन एंथैल्पी के कारण ये प्रबल धन-विद्युतीय होते हैं। धन-विद्युतीय गुण ऊपर से नीचे Be से Ba तक बढ़ता है। कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम एवं बेरियम ज्वाला को क्रमशः ईंट जैसा लाल (Brick Red) रंग, किरमिजी लाल (Crimson Red) एवं हरा (Apple Green) रंग प्रदान करते हैं। ज्वाला में उच्च ताप पर वाष्प-अवस्था में क्षारीय मृदा धातुओं के बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर उच्च ऊर्जा-स्तर पर चले जाते हैं। ये उत्तेजित इलेक्ट्रॉन जब पुनः अपनी तलस्थ अवस्था में लौटते हैं, तब दृश्य प्रकाश के रूप में ऊर्जा उत्सर्जित होती है। फलतः ज्वाला रंगीन दिखने लगती है। बेरीलियम तथा मैग्नीशियम के बाह्यतम कोशों के इलेक्ट्रॉन इतनी प्रबलता से बँधे रहते हैं कि ज्वाला की ऊर्जा द्वारा इनका उत्तेजित होना कठिन हो जाता है। अतः ज्वाला में इन धातुओं का अपना कोई अभिलाक्षणिक रंग नहीं होता है। गुणात्मक विश्लेषण में Ca, Sr एवं Ba मूलकों की पुष्टि ज्वाला-परीक्षण के आधार पर की जाती है तथा इनकी सांद्रता का निर्धारण ज्वाला प्रकाशमापी द्वारा किया जाता है। क्षारीय मृदा धातुओं की क्षार धातुओं की तरह वैद्युत् एवं ऊष्मीय चालकता उच्च होती है। यह इनका अभि-लाक्षणिक गुण होता है।

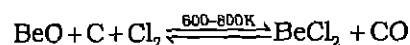
10.6.6 रासायनिक गुण

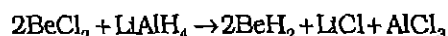
क्षारीय मृदा धातुएँ क्षार धातुओं से कम क्रियाशील होती हैं। इन तत्त्वों की अभिक्रियाशीलता वर्ग के ऊपर से नीचे जाने पर बढ़ती है।

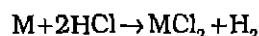
(i) वायु एवं जल के प्रति अभिक्रियाशीलता : बेरीलियम एवं मैग्नीशियम गतिकीय रूप से ऑक्सीजन तथा जल के प्रति निष्क्रिय हैं, क्योंकि इन धातुओं के पृष्ठों पर ऑक्साइड की फिल्म जम जाती है। फिर भी, बेरीलियम चूर्ण रूप में वायु में जलने पर BeO एवं Be_3N_2 बना लेता है। मैग्नीशियम अधिक धनविद्युतीय है, जो वायु में अत्यधिक चमकीले प्रकाश के साथ जलते हुए MgO तथा Mg_3N_2 बना लेता है। कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम एवं बेरियम वायु से शीघ्र अभिक्रिया करके ऑक्साइड तथा नाइट्राइड बनाते हैं। ये जल से और भी अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करते हैं; यहाँ तक कि ठंडे जल से अभिक्रिया कर हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं।

(ii) हैलोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता : सभी क्षारीय मृदा धातुएँ हैलोजेन के साथ उच्च ताप पर अभिक्रिया करके हैलाइड बना लेती हैं–

$M + X_2 \rightarrow MX_2 \, (X = F, Cl, Br, I)$

BeF_2 बनाने की सबसे सरल विधि $(NH_4)_2BeF_4$ का तापीय अपघटन है, जबकि $BeCl_2$, ऑक्साइड से सरलतापूर्वक बनाया जा सकता है–

$$BeO + C + Cl_2 \xrightarrow{600-800K} BeCl_2 + CO$$

(iii) हाइड्रोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता : बेरीलियम के अतिरिक्त सभी क्षारीय मृदा धातुएँ गरम करने पर हाइड्रोजन से अभिक्रिया करके हाइड्राइड बनाती हैं। BeH_2 को $BeCl_2$ एवं $LiAlH_4$ की अभिक्रिया से बनाया जा सकता है–

$$2BeCl_2 + LiAlH_4 \rightarrow 2BeH_2 + LiCl + AlCl_3$$

(iv) अम्लों के प्रति अभिक्रियाशीलता : क्षारीय मृदा धातुएँ शीघ्र ही अम्लों से अभिक्रिया कर हाइड्रोजन गैस मुक्त करती हैं।

$$M + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2$$

(v) अपचायक प्रकृति : प्रथम वर्ग की धातुओं के समान क्षारीय मृदा धातुएँ प्रबल अपचायक हैं। इसका बोध इनके अधिक ऋणात्मक अपचयन विभव के मानों से होता है (सारणी 10.2), यद्यपि इनकी अपचयन-क्षमता क्षार धातुओं की तुलना में कम होती है। बेरीलियम के अपचयन विभव का मान अन्य क्षारीय मृदा धातुओं से कम ऋणात्मक होता है। फिर भी इसकी अपचयन-क्षमता का कारण Be^{2+} आयन के छोटे आकार, इसकी उच्च जलयोजन ऊर्जा एवं धातु की उच्च परमाण्वीय-करण एंथैल्पी का होना है।

(vi) द्रव अमोनिया में विलयन : क्षार धातुओं की भाँति क्षारीय मृदा धातुएँ भी द्रव अमोनिया में विलेय होकर गहरे नीले काले रंग का विलयन बना लेती हैं। इस विलयन से धातुओं के अमोनीकृत आयन प्राप्त होते हैं–

$$M + (x+y)NH_3 \rightarrow [M(NH_3)_x]^{2+} + 2[e(NH_3)_y]^-$$

इन विलयनों से पुनः अमोनिएट्स (Ammoniates) $[M(NH_3)_6]^{2+}$ प्राप्त किए जा सकते हैं।

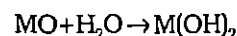
10.6.7 उपयोग

बेरीलियम का उपयोग मिश्रधातु के निर्माण में होता है। Cu-Be मिश्रधातु का उपयोग उच्च शक्ति के स्प्रिंग बनाने में होता है। धात्विक बेरीलियम का उपयोग एक्स-किरण नली में वातायन (window) के लिए किया जाता है। मैग्नीशियम ऐलुमीनियम, जिंक, मैंगनीज एवं टिन के साथ मिश्रधातु बनाता है। Mg-Al मिश्रधातु हलकी होने के कारण वायुयानों के निर्माण में प्रयुक्त होती है। मैग्नीशियम (चूर्ण एवं फीता) का उपयोग चमकीले पाउडर तथा बल्ब, तापदीप्त बमों (Incendiary Bombs) और संकेतकों (Signals) में होता है। जल में मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड के निलंबन (जिसे 'मिल्क ऑफ मैग्नीशियम' कहते हैं) का उपयोग ऐन्टाएसिड (Antacid) दवा के रूप में होता है। मैग्नीशियम कार्बोनेट किसी भी टूथपेस्ट का मुख्य घटक है। कैल्सियम का उपयोग ऑक्साइडों से उन धातुओं के निष्कर्षण में होता है, जिन्हें कार्बन द्वारा अपचयित करना संभव नहीं है। चूँकि कैल्सियम तथा बेरियम उच्च ताप पर ऑक्सीजन एवं नाइट्रोजन से अभिक्रिया करते हैं, अतः इस गुण का उपयोग निर्वात् नली से वायु-निष्कासन करने में किया जाता है। रेडियम के लवणों का उपयोग विकिरण चिकित्सा (उदाहरणार्थ-कैन्सर के उपचार) में किया जाता है।

10.7 क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण

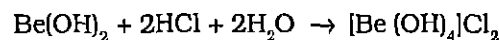
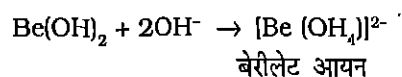
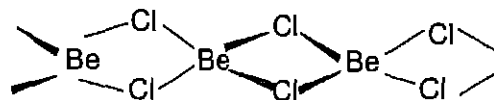
वर्ग 2 के तत्त्वों की द्विधनीय ऑक्सीकरण अवस्था (M^{2+}) इनकी प्रमुख संयोजकता है। क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिक प्रायः आयनिक होते हैं, लेकिन यह क्षार धातुओं के संगत यौगिकों की तुलना में कम आयनिक प्रकृति के होते हैं। इसका कारण इनका अधिक नाभिकीय आवेश एवं छोटा आकार है। बेरीलियम एवं मैग्नीशियम के ऑक्साइड तथा अन्य यौगिक इस वर्ग के भारी और बड़े आकार वाले अन्य तत्त्वों (Ca, Sr, Ba) के ऑक्साइडों एवं अन्य यौगिकों की तुलना में अधिक सहसंयोजी होते हैं। क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण यहाँ बताए जा रहे हैं।

(i) ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड : क्षारीय मृदा धातु वायु में जलकर मोनोऑक्साइड (MO) बनाते हैं, जिनकी संरचना BeO को छोड़कर, रॉक-साल्ट (Rock-Salt) जैसी होती है। BeO आवश्यक रूप से सहसंयोजक प्रकृति का होता है। इन यौगिकों की संभवन ऊष्माएँ उच्च होती हैं। यही कारण है कि ये ऊष्मा के प्रति अति स्थायी होते हैं। BeO उभयधर्मी है, जबकि अन्य तत्त्वों के आक्सॉइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं, जो जल से अभिक्रिया कर अल्प विलेय हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं।

$$MO + H_2O \rightarrow M(OH)_2$$

इन हाइड्रॉक्साइडों की विलेयता, तापीय स्थायित्व एवं क्षारीय प्रकृति $Mg(OH)_2$ से $Ba(OH)_2$ तक परमाणु क्रमांक बढ़ने पर बढ़ती है। क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रॉक्साइड क्षार धातुओं के संगत हाइड्रॉक्साइडों की तुलना में कम स्थायी होते हैं। बेरीलियम हाइड्रॉक्साइड प्रकृति में उभयधर्मी है, क्योंकि यह अम्ल तथा क्षार दोनों से अभिक्रिया करता है।

$$Be(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Be(OH_4)]^{2-}$$

बेरीलेट आयन

$$Be(OH)_2 + 2HCl + 2H_2O \rightarrow [Be(OH)_4]Cl_2$$

(ii) हैलाइड : बेरीलियम हैलाइड के अतिरिक्त अन्य धातुओं के हैलाइडों की प्रकृति आयनिक होती है। बेरीलियम हैलाइड मुख्य रूप से सहसंयोजक होते हैं एवं कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं। बेरीलियम क्लोराइड की ठोस अवस्था में शृंखला-संरचना होती है, जैसाकि नीचे दर्शाया गया है–

वाष्प-अवस्था में $BeCl_2$ क्लोरो-सेतु (Chloro-Bridged) द्विलक बनाता है, जो 1200K के उच्च ताप पर रेखीय एकलक में वियोजित हो जाता है। वर्ग में ऊपर से नीचे हैलाइड हाइड्रेट बनाने की प्रवृत्ति कम होती जाती है। Ca, Sr एवं Ba के जलयोजित क्लोराइड, ब्रोमाइड एवं आयोडाइडों का निर्जलीकरण इन्हें गरम करके किया जा सकता है, जबकि Be एवं Mg के संगत जलयोजित हैलाइड का जल-अपघटन हो जाता है। उदाहरणार्थ– $MgCl_2 . 8H_2O$, $CaCl_2, 6H_2O$, $SrCl_2, 6H_2O$ एवं $BaCl_2.2H_2O$) उच्च जालक ऊर्जा के कारण फ्लुओराइड क्लोराइड की तुलना में कम विलेय होते हैं।

(iii) ऑक्सो-अम्लों के लवण : क्षारीय मृदा धातुएँ ऑक्सो-अम्लों के लवण भी बनाती हैं। इनमें से कुछ मुख्य निम्नलिखित हैं–

कार्बोनेट : क्षारीय मृदा धातुओं के कार्बोनेट जल में अविलेय होते हैं, जिन्हें इन तत्त्वों के विलेय लवणों के विलयन में

सोडियम या अमोनियम कार्बोनेट विलयन मिलाकर अवक्षेपित किया जा सकता है। तत्त्व के परमाणु क्रमांक बढ़ने पर कार्बोनेटों की जल में विलेयता बढ़ती है। सभी कार्बोनेट गरम करने पर कार्बन डाइऑक्साइड एवं ऑक्साइड में वियोजित हो जाते हैं। बेरीलियम कार्बोनेट अस्थायी होता है, जिसे केवल CO_2 के वातावरण में रखा जा सकता है। कार्बोनेटों का तापीय स्थायित्व धनायन का आकार बढ़ने पर बढ़ता है।

सल्फेट : क्षारीय मृदा धातुओं के सल्फेट श्वेत एवं ठोस होते हैं तथा ताप के प्रति स्थायी होते हैं। $BeSO_4$ एवं $MgSO_4$ शीघ्रता से जल में विलेय हो जाते हैं। $CaSO_4$ से $BaSO_4$ तक विलेयता कम होती जाती है। Be^{2+} एवं Mg^{2+} आयनों की जलयोजन एंथैल्पी इनके जालक एंथैल्पी की तुलना में अधिक होती है। अत: इनके सल्फेट जल में विलेय होते हैं।

नाइट्रेट : इन धातुओं के कार्बोनेटों को तनु नाइट्रिक अम्ल में घोलकर इनके नाइट्रेट प्राप्त किए जाते हैं। मैग्नीशियम नाइट्रेट जल के छ: अणुओं के साथ क्रिस्टलित होता है, जबकि बेरियम नाइट्रेट निर्जल लवण के रूप में क्रिस्टलित होता है। यह फिर बढ़ते आकार के साथ घटती जलयोजन एंथैल्पी के कारण कम जलयोजित लवण बनाने की प्रवृत्ति को पुन: दर्शाता है। लीथियम नाइट्रेट के समान सभी नाइट्रेट गरम करने पर अपघटित होकर ऑक्साइड बनाते हैं।

$$2M(NO_3)_2 \rightarrow 2MO + 4NO_2 + O_2$$

$(M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba)$

उदाहरण 10.4

क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रॉक्साइडों की जल में विलेयता वर्ग में नीचे जाने पर क्यों बढ़ती है?

हल

क्षारीय मृदा धातुओं में ऋणायन समान हों, तो धनायन की त्रिज्या जालक एंथैल्पी को प्रभावित करती है। चूँकि बढ़ती हुई आयनिक त्रिज्या के साथ जलयोजन एंथैल्पी की तुलना में ऋणात्मक एंथैल्पी तेजी से कम होती है, अत: वर्ग में नीचे जाने पर विलेयता बढ़ती है।

उदाहरण 10.5

क्षारीय मृदा धातुओं के कार्बोनेटों एवं सल्फेटों की जल में विलेयता वर्ग में ऊपर से नीचे क्यों घटती है?

हल

ऋणायन का आकार धनायन की तुलना में बहुत अधिक है एवं जालक एंथैल्पी वर्ग में लगभग स्थिर रहती है। चूँकि वर्ग में जलयोजन ऊर्जा का मान ऊपर से नीचे घटता है, अत: धातु कार्बोनेटों एवं सल्फेटों की विलेयता वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर घटती जाती है।

10.8 बेरीलियम का असंगत व्यवहार

वर्ग 2 का प्रथम तत्त्व बेरीलियम वर्ग में मैग्नीशियम तथा अन्य तत्त्वों के साथ असंगत व्यवहार दिखलाता है। यह ऐलुमीनियम से विकर्ण भी दर्शाता है, जो तदंतर विवेचित किए जाएँगे।

(i) बेरीलियम का परमाण्वीय एवं आयनिक आकार असाधारण रूप से छोटा होता है, जिसकी तुलना वर्ग के अन्य तत्त्वों से नहीं की जा सकती है। उच्च आयनन एंथैल्पी तथा लघु परमाणु आकार के कारण बेरीलियम के यौगिक बृहद् रूप से सहसंयोजी होते हैं तथा आसानी से जल अपघटित हो जाते हैं।

(ii) बेरीलियम की उपसहसंयोजन संख्या (Co-ordination Number) चार से अधिक नहीं होती है, क्योंकि इसके संयोजी-कोश में केवल चार कक्षक हैं। वर्ग के अन्य सदस्यों की उपसहसंयोजन संख्या छ: हो सकती है, क्योंकि ये d कक्षकों का उपयोग करते हैं।

(iii) अन्य सदस्यों के ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड के विपरीत बेरीलियम के ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड का स्वभाव उभयधर्मी (Amphoteric) होता है।

10.8.1 बेरीलियम एवं ऐलुमीनियम में विकर्ण संबंध

Be^{2+} की अनुमानित आयनिक त्रिज्या 31 pm है। इसका आवेश/त्रिज्या अनुपात Al^{3+} आयन के लगभग समान है। अत: बेरीलियम कुछ मामलों में ऐलुमीनियम के समान है। कुछ समानताएँ निम्नलिखित हैं–

(i) ऐलुमीनियम के समान बेरीलियम शीघ्रता से अम्लों से प्रभावित नहीं होता है, क्योंकि धातु की सतह पर ऑक्साइड फिल्म की उपस्थिति होती है।

(ii) क्षार की अधिकता में बेरीलियम हाइड्रॉक्साइड घुल जाता है और बेरिलेट (Beryllate) आयन $[Be(OH)_4]^{2-}$ देता है। ठीक इसी प्रकार ऐलुमीनियम हाइड्रॉक्साइड ऐलुमिनेट (Aluminate) आयन $[Al(OH)_4]^-$ देता है।

(iii) बेरीलियम एवं ऐलुमीनियम के क्लोराइड वाष्प प्रावस्था में सेतुबंधित क्लोराइड (Bridged Chloride) की रचना करते हैं। दोनों ही क्लोराइड कार्बनिक विलायकों

में विलेय होते हैं एवं प्रबल लूइस अम्ल हैं। इनका उपयोग फ्रीडेल-क्राफ्ट के उत्प्रेरक (Friedel Craft Catalyst) के रूप में होता है।

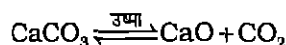
(iv) बेरीलियम एवं ऐलुमीनियम आयन जटिल यौगिक (Complexes) बनाने की प्रबल प्रवृत्ति रखते हैं जैसे– BeF_4^{2-}, AlF_6^{3-} ।

10.9 कैल्सियम के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक

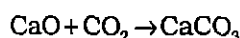
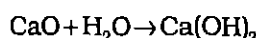
कैल्सियम के महत्त्वपूर्ण यौगिक कैल्सियम ऑक्साइड, कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड, कैल्सियम सल्फेट, कैल्सियम कार्बोनेट एवं सीमेन्ट हैं। ये औद्योगिक रूप से महत्त्वपूर्ण यौगिक हैं। वृहद् स्तर पर इनका विरचन एवं इनके उपयोग नीचे वर्णित किए जा रहे हैं।

कैल्सियम ऑक्साइड या बिना बुझा चूना, CaO

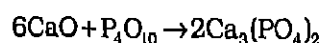
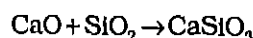
इसका वाणिज्यिक निर्माण घूर्णित भट्ठी (Rotary Kiln) में चूने के पत्थर ($CaCO_3$) को लगभग 1070-1270 K पर गरम करके किया जाता है।

$$CaCO_3 \xrightleftharpoons{\text{उष्मा}} CaO + CO_2$$

CO_2 को अभिक्रिया से शीघ्रताशीघ्र हटाते रहते हैं, ताकि अभिक्रिया अग्र दिशा में पूर्ण हो सके। कैल्सियम ऑक्साइड एक श्वेत अक्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है, जिसका गलनांक 2870 K है। वायुमंडल में खुला छोड़ने पर यह वायुमंडल से नमी एवं कार्बन डाइऑक्साइड अवशोषित कर लेता है।

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$$

सीमित मात्रा में जल मिलाने पर चूने के पिंडक (Lumps) टूट जाते हैं। इस प्रक्रम को चूना बुझाने (Slaking of lime) की प्रक्रिया कहते हैं। बिना बुझे चूने को जब सोडा द्वारा बुझाया जाता है, तब सोडा लाइम (Soda Lime) प्राप्त होता है। यह क्षारीय ऑक्साइड होने के कारण उच्च ताप अम्लीय ऑक्साइडों से संयोग करता है।

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$$

$$6CaO + P_4O_{10} \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2$$

उपयोग

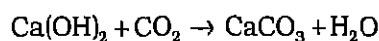
(i) सीमेंट के निर्माण के लिए प्राथमिक पदार्थ के रूप में तथा क्षार के सबसे सस्ते रूप में;

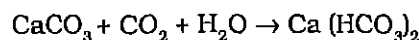
(ii) कास्टिक सोडा से सोडियम कार्बोनेट बनाने में; और

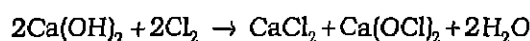
(iii) शर्करा के शुद्धिकरण में एवं रंजकों (Dye Stuffs) के निर्माण में।

कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड अर्थात् बुझा चूना, $Ca(OH)_2$

कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड का निर्माण बिना बुझे चूने में जल मिलाकर किया जाता है। यह श्वेत पाउडर है। यह जल में अल्प विलेय है। इसके जलीय विलयन [चूने का पानी (Lime Water)] में जब कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाती है, तब कैल्सियम कार्बोनेट के विचरन के कारण चूने का पानी दूधिया हो जाता है।

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

कार्बन डाइऑक्साइड को अधिकता में प्रवाहित करने पर अवक्षेपित कैल्सियम कार्बोनेट जल में विलेय कैल्सियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट में परिवर्तित हो जाता है।

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

चूने का पानी क्लोरीन से अभिक्रिया कर हाइपोक्लोराइट (Hypochlorite) बना लेता है, जो विरजंक चूर्ण (ब्लीचिंग पाउडर) का एक अवयव है।

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + \underset{\text{ब्लीचिंग पाउडर}}{Ca(OCl)_2} + 2H_2O$$

उपयोग

(i) बृहद् स्तर पर चूना-लेप (Mortar) के रूप में भवन-निर्माण में;

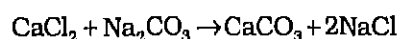
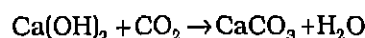
(ii) रोगाणुनाशी (Disinfactant) प्रकृति के कारण सफेदी (White Wash) के रूप में; और

(iii) काँच के उत्पादन, चर्मशोधन उद्योग, विरंजक चूर्ण के उत्पादन एवं शर्करा-शोधन में।

कैल्सियम कार्बोनेट ($CaCO_3$)

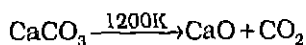
प्रकृति में कई रूपों, जैसे– चूना-पत्थर, खड़िया (Chalk), संगमरमर (Marble) आदि के रूप में चूना पाया जाता है। बुझे चूने पर कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्रवाहित कर या कैल्सियम क्लोराइड में सोडियम कार्बोनेट को मिलाकर इसे बनाया जाता है।

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

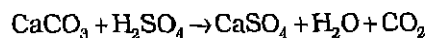
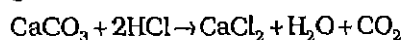
$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

इस अभिक्रिया में कार्बन डाइऑक्साइड के आधिक्य से बचना चाहिए, क्योंकि इसकी अधिकता में जल में घुलनशील कैल्सियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट बन सकता है।

कैल्सियम कार्बोनेट श्वेत रवेदार पाउडर होता है। यह

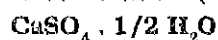
जल में लगभग अविलेय होता है। 1200 K पर गरम करने पर यह विघटित होकर कार्बन डाइऑक्साइड देता है।

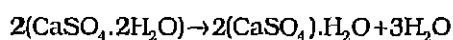
$$CaCO_3 \xrightarrow{1200K} CaO + CO_2$$

यह तनु अम्लों से अभिक्रिया करके कार्बन डाइऑक्साइड मुक्त करता है।

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

उपयोग

- संगमरमर के रूप में भवन-निर्माण में;
- बुझे चूने के निर्माण में;
- कैल्सियम कार्बोनेट को मैग्नीशियम कार्बोनेट के साथ लोहे जैसी धातुओं के निष्कर्षण में फ्लक्स (Flux) के रूप में;
- विशेष रूप से अवक्षेपित $CaCO_3$ के प्रयोग से बृहद् रूप में उच्च गुणवत्ता वाले कागज के निर्माण में; और
- ऐन्टासिड, टूथपेस्ट में अपघर्षक के रूप में, च्यूइंगम के संघटक एवं सौंदर्य प्रसाधनों में पूरक के रूप में।

कैल्सियम सल्फेट (प्लास्टर ऑफ पेरिस) $CaSO_4 . 1/2\ H_2O$

यह कैल्सियम सल्फेट का अर्ध हाइड्रेट (Hemihydrate) है। इसे जिप्सम ($CaSO_4 . 2H_2O$) को 393K पर गरम करके प्राप्त किया जाता है।

$$2(CaSO_4.2H_2O) \rightarrow 2(CaSO_4).H_2O + 3H_2O$$

393 K से उच्च ताप पर क्रिस्टलीय जल नहीं बचता है एवं शुष्क कैल्सियम सल्फेट ($CaSO_4$) बनता है। इसे 'मृत तापित प्लास्टर' (Dead Burnt Plaster) कहा जाता है। जल के साथ जमने की इसकी विशेष प्रकृति होती है। पर्याप्त मात्रा में जल मिलाने पर यह प्लास्टिक जैसा एक द्रव्य बनाता है, जो 5 से 15 मिनट में जमकर कठोर और ठोस हो जाता है।

उपयोग

प्लास्टर ऑफ पेरिस का बृहत्तर उपयोग भवन-निर्माण उद्योग के साथ-साथ टूटी हुई हड्डियों के प्लास्टर में भी होता है। इसका उपयोग दंत-चिकित्सा, अलंकरण-कार्य एवं मूर्तियों तथा अर्ध-प्रतिमाओं को बनाने में भी होता है।

सीमेन्ट

सीमेन्ट एक महत्त्वपूर्ण भवन-निर्माण सामग्री है। इसका उपयोग सर्वप्रथम ब्रिटेन में सन् 1824 में जोसेफ एस्पिडन ने किया था। इसे 'पोर्टलैंड सीमेन्ट' भी कहा जाता है, क्योंकि यह ब्रिटेन के पोर्टलैंड टापू पर प्राप्त प्राकृतिक चूने के पत्थर से मिलता-जुलता है। यह एक ऐसा उत्पाद है, जो चूने के आधिक्य वाले पदार्थ CaO को अन्य पदार्थ (जैसे-मिट्टी, जिसमें सिलिका, SiO_2 एवं ऐलुमिनियम, लोहा तथा मैग्नेशियम के ऑक्साइड होते हैं) को मिलाकर बनाया जाता है। पोर्टलैंड सीमेन्ट का औसत संघटन है : CaO, 50-60%, SiO_2, 20-25%, Al_2O_3, 5-10%, MgO, 2-3%, Fe_2O_3, 1-2% एवं SO_3 1-2%। एक अच्छी गुणवत्ता वाले सीमेन्ट में सिलिका (SiO_2) एवं ऐलुमिना (Al_2O_3) का अनुपात 2.5 से 4 के मध्य होना चाहिए एवं चूने (CaO) तथा अन्य कुल ऑक्साइडों, SiO_2 और Al_2O_3 का अनुपात यथासंभव 2 के आस-पास होना चाहिए।

सीमेन्ट के निर्माण में कच्चे माल के रूप में चूने के पत्थर (Limestone) एवं चिकनी मिट्टी का उपयोग होता है। जब इन दोनों को तेजी से गरम किया जाता है तब ये संगलित होकर अभिक्रिया कर सीमेन्ट क्लिंकर (Cement Clinker) बनाते हैं। इस क्लिंकर में 2-3% (भारात्मक) जिप्सम ($CaSO_4.2H_2O$) मिश्रित कर सीमेन्ट बनाया जाता है। इस प्रकार पोर्टलैंड सीमेन्ट के मुख्य घटक डाइकैल्सियम सिलिकेट (Ca_2SiO_4) 26%, ट्राइकैल्सियम सिलिकेट (Ca_3SiO_5) 51% तथा ट्राइकैल्सियम ऐलुमिनेट ($Ca_3Al_2O_6$) 11% हैं।

सीमेन्ट का जमना

जल मिलाने पर सीमेन्ट जमकर कठोर हो जाता है। इसका कारण घटकों के अणुओं का जलयोजन एवं पुन: व्यवस्थित होना है। जिप्सम मिलाने का कारण सीमेन्ट के जमने के प्रक्रम को धीमा करना है ताकि यह पूरी तरह ठोस हो सके।

उपयोग

लोहा तथा स्टील के पश्चात् सीमेन्ट ही एक ऐसा पदार्थ है, जो किसी राष्ट्र की उपयोगी वस्तुओं की श्रेणी में रखा जा सकता है। इसका उपयोग कंक्रीट (Concrete), प्रबलित कंक्रीट (Reinforced Concrete), प्लास्टरिंग, पुल-निर्माण, भवन-निर्माण आदि में किया जाता है।

10.10 मैग्नीशियम व कैल्सियम की जैव महत्ता

एक वयस्क व्यक्ति में करीब 25 ग्राम मैग्नीशियम एवं 1200 ग्राम कैल्सियम होता है, जबकि लोहा मात्र 5 ग्राम एवं ताँबा 0.06 ग्राम होता है। मानव-शरीर में इनकी दैनिक आवश्यकता 200-300 mg अनुमानित की गई है।

समस्त एन्ज़ाइम, जो फॉस्फेट के संचरण में ATP का उपयोग करते हैं, मैग्नीशियम का उपयोग सह-घटक के रूप में करते हैं। पौधों में प्रकाश-अवशोषण के लिए मुख्य रंजक (Pigment) क्लोरोफिल में भी मैग्नीशियम होता है। शरीर में कैल्सियम का 99% दाँतों तथा हड्डियों में होता है। यह अंतरतांत्रिकीय पेशीय कार्यप्रणाली, अंतरतांत्रिकीय प्रेषण, कोशिका झिल्ली अखंडता (Cell Membrane Integrity) तथा रक्त-स्कंदन (Blood-coagulation) में भी महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाता है। प्लाज़्मा में कैल्सियम की सांद्रता लगभग 100 mgL^{-1} होती है। दो हॉर्मोन कैल्सिटोनिन एवं पैराथायराइड इसे बनाए रखते हैं। क्या आप जानते हैं कि हड्डी अक्रिय तथा अपरिवर्तनशील पदार्थ नहीं है, यह किसी मनुष्य में लगभग 400 mg प्रतिदिन के हिसाब से विलेयित और निक्षेपित होती है। इसका सारा कैल्सियम प्लाज़्मा में से ही गुजरता है।

सारांश

वर्ग 1 की क्षार धातुएँ तथा **वर्ग 2** की क्षारीय मृदा धातुएँ संयुक्त रूप से आवर्त सारणी के **s-ब्लॉक** तत्त्वों की रचना करती हैं। इन्हें 'क्षार धातुएँ' कहने का कारण यह है कि इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं। क्षार धातुओं तथा क्षारीय मृदा धातुओं की पहचान उनके परमाणुओं के संयोजी कोशों में क्रमशः एक s-इलेक्ट्रॉन एवं दो s-इलेक्ट्रॉन के आधार पर होती है। ये अत्यंत अभिक्रियाशील धातुएँ हैं, जो क्रमशः एक धनीय **(M^+)** एवं द्विधनीय **(M^{2+})** आयन बनाती हैं।

क्षार धातुओं के बढ़ते हुए परमाणु-क्रमांक के साथ इनके भौतिक एवं रासायनिक गुणों में एक नियमित प्रवृत्ति पाई जाती है। वर्ग में ऊपर से नीचे व्यवस्थित क्रम में **परमाण्वीय** एवं **आयनिक** आकार में वृद्धि होती जाती है तथा **आयनन एंथैल्पी** घटती जाती है। क्षारीय मृदा धातुओं के गुणों में भी लगभग इसी प्रकार की प्रवृत्ति पाई जाती है।

इन वर्गों में प्रत्येक वर्ग का प्रथम तत्त्व वर्ग 1 में लीथियम एवं वर्ग 2 में बेरीलियम अपने ठीक बाद वाले वर्ग के दूसरे तत्त्व से समानताएँ प्रदर्शित करता है। आवर्त सारणी में इस प्रकार की समानताओं को **विकर्ण संबंध** की संज्ञा दी जाती है। इन वर्गों के प्रथम तत्त्व अपने ही वर्ग के अन्य तत्त्वों से असमानताएँ प्रदर्शित करते हैं। क्षार धातुएँ रजत श्वेत (Silver White), मुलायम एवं निम्न गलनांकी होती हैं। ये अत्यंत अभिक्रियाशील होती हैं। क्षार धातुओं के यौगिक मुख्य रूप से आयनिक होते हैं। इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड जल में विलेय होते हैं तथा प्रबल क्षार बनाते हैं। सोडियम के प्रमुख यौगिकों में सोडियम कार्बोनेट, सोडियम क्लोराइड, सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट हैं। सोडियम हाइड्रॉक्साइड का निर्माण **कास्टनर-कैलनर** विधि एवं सोडियम कार्बोनेट का निर्माण **साल्वे विधि** के अनुसार किया जाता है।

क्षारीय मृदा धातुओं का रसायन अधिकांशतः क्षार धातुओं के समान है। क्षारीय मृदा धातुओं के छोटे परमाण्वीय तथा आयनिक आकार एवं बढ़े हुए धनायनिक आवेश के कारण कुछ असमानताएँ उत्पन्न होती हैं। इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड, क्षार धातुओं के ऑक्साइड हाइड्रॉक्साइड की तुलना में कम क्षारीय होते हैं। कैल्सियम की औद्योगिक महत्ता के यौगिकों में कैल्सियम ऑक्साइड (चूना), कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड (बुझा चूना), कैल्सियम सल्फेट (**प्लास्टर ऑफ पेरिस**), कैल्सियम कार्बोनेट (चूना-पत्थर) तथा सीमेन्ट प्रमुख हैं। **पोर्टलैंड सीमेन्ट** एक महत्त्वपूर्ण निर्माण-सामग्री है। चूना-पत्थर एवं चिकनी मिट्टी के चूर्ण-मिश्रण को घूर्णी भट्ठी में गरम करने के उपरांत इसका निर्माण किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त क्लिंकर में जिप्सम की कुछ मात्रा (2-3%) मिलाकर सीमेन्ट का महीन पाउडर प्राप्त किया जाता है। ये सभी पदार्थ विभिन्न क्षेत्रों में विविध प्रकार के उपयोग दर्शाते हैं।

एकल संयोजी सोडियम एवं पोटैशियम आयन तथा द्विसंयोजी मैग्नीशियम एवं कैल्सियम आयन ***जैव तरलों*** (Biological Fluids) में उच्च अनुपातों में पाए जाते हैं। ये आयन कई जैव क्रियाओं, जैसे–आयन-संतुलन का निर्वाह, शिरा-आवेग संचरण (Nerve Impulse Conduction) आदि में महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं।

अभ्यास

10.1 क्षार धातुओं के सामान्य भौतिक तथा रासायनिक गुण क्या हैं?

10.2 क्षारीय मृदा धातुओं के सामान्य अभिलक्षण एवं गुणों में आवर्तिता की विवेचना कीजिए।

10.3 क्षार धातुएँ प्रकृति में क्यों नहीं पाई जाती हैं?

10.4 Na_2O_2 में सोडियम की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात कीजिए।

10.5 पोटैशियम की तुलना में सोडियम कम अभिक्रियाशील क्यों है? बताइए।

10.6 निम्नलिखित के संदर्भ में क्षार धातुओं एवं क्षारीय मृदा धातुओं की तुलना कीजिए–
(क) आयनन एंथैल्पी, (ख) ऑक्साइडों की क्षारकता, (ग) हाइड्रॉक्साइडों की विलेयता।

10.7 लीथियम किस प्रकार मैग्नीशियम से रासायनिक गुणों में समानताएँ दर्शाता है?

10.8 क्षार धातुएँ तथा क्षारीय मृदा धातुएँ रासायनिक अपचयन विधि से क्यों नहीं प्राप्त किए जा सकते हैं? समझाइए।

10.9 प्रकाश वैद्युत सेल में लीथियम के स्थान पर पोटैशियम एवं सीजियम क्यों प्रयुक्त किए जाते हैं?

10.10 जब एक क्षार धातु को द्रव अमोनिया में घोला जाता है, तब विलयन विभिन्न रंग प्राप्त कर सकता है। इस प्रकार के रंग-परिवर्तन का कारण बताइए।

10.11 ज्वाला को बेरीलियम एवं मैग्नीशियम कोई रंग नहीं प्रदान करते हैं, जबकि अन्य क्षारीय मृदा धातुएँ ऐसा करती हैं। क्यों?

10.12 साल्वे प्रक्रम में होने वाली विभिन्न अभिक्रियाओं की विवेचना कीजिए।

12.13 पोटैशियम कार्बोनेट साल्वे विधि द्वारा नहीं बनाया जा सकता है। क्यों?

10.14 Li_2CO_3 कम ताप पर एवं Na_2CO_3 उच्च ताप पर क्यों विघटित होता है?

10.15 क्षार धातुओं के निम्नलिखित यौगिकों की तुलना क्षारीय मृदा धातुओं के संगत यौगिकों से विलेयता एवं तापीय स्थायित्व के आधार पर कीजिए– (क) नाइट्रेट (ख) कार्बोनेट (ग) सल्फेट।

10.16 सोडियम क्लोराइड से प्रारंभ करके निम्नलिखित को आप किस प्रकार बनाएँगे?
(i) सोडियम धातु
(ii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड
(iii) सोडियम परॉक्साइड
(iv) सोडियम कार्बोनेट

10.17 क्या होता है, जब–
(i) मैग्नीशियम को हवा में जलाया जाता है।
(ii) बिना बुझे चूने को सिलीका के साथ गरम किया जाता है।
(iii) क्लोरीन बुझे चूने से अभिक्रिया करती है।
(iv) कैल्सियम नाइट्रेट को गरम किया जाता है।

10.18 निम्नलिखित में से प्रत्येक के दो-दो उपयोग बताइए–
(i) कास्टिक सोडा
(ii) सोडियम कार्बोनेट
(iii) बिना बुझा चूना

10.19 निम्नलिखित की संरचना बताइए– (i) $BeCl_2$ (वाष्प), (ii) $BeCl_2$ (ठोस)

10.20 सोडियम एवं पोटैशियम के हाइड्रॉक्साइड एवं कार्बोनेट जल में विलेय हैं, जबकि मैग्नीशियम एवं कैल्सियम के संगत लवण जल में अल्प विलेय हैं। समझाइए।

10.21 निम्नलिखित की महत्ता बताइए–

(i) चूना-पत्थर (ii) सीमेन्ट (iii) प्लास्टर ऑफ पेरिस

10.22 लीथियम के लवण साधारणतया जलयोजित होते हैं, जबकि अन्य क्षार-धातुओं के लवण साधारणतया निर्जलीय होते हैं। क्यों?

10.23 LiF जल में लगभग अविलेय होता है, जबकि LiCl न सिर्फ जल में, बल्कि ऐसीटोन में भी विलेय होता है। कारण बताइए?

10.24 जैव द्रवों में सोडियम, पोटैशियम, मैग्नीशियम एवं कैल्सियम की सार्थकता बताइए।

10.25 क्या होता है, जब–

(i) सोडियम धातु को जल में डाला जाता है।

(ii) सोडियम धातु को हवा की अधिकता में गरम किया जाता है।

(iii) सोडियम परॉक्साइड को जल में घोला जाता है।

10.26 निम्नलिखित में से प्रत्येक प्रेक्षण पर टिप्पणी लिखिए–

(क) जलीय विलयनों में क्षार धातु आयनों की गतिशीलता $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ क्रम में होती है।

(ख) लीथियम ऐसी एकमात्र क्षार धातु है, जो नाइट्राइड बनाती है।

(ग) $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(S)$ हेतु $E^\ominus$ (जहाँ M = Ca, Sr या Ba) लगभग स्थिरांक है।

10.27 समझाइए कि क्यों–

(क) Na_2CO_3 का विलयन क्षारीय होता है।

(ख) क्षार धातुएँ उनके संगलित क्लोराइडों के वैद्युत-अपघटन से प्राप्त की जाती हैं।

(ग) पोटैशियम की तुलना में सोडियम अधिक उपयोगी है।

10.28 निम्नलिखित के मध्य क्रियाओं के संतुलित समीकरण लिखिए–

(क) Na_2CO_3 एवं जल

(ख) KO_2 एवं जल

(ग) Na_2O एवं CO_2

10.29 आप निम्नलिखित तथ्यों को कैसे समझाएँगे–

(क) BeO जल में अविलेय है, जबकि $BeSO_4$ विलेय है।

(ख) BaO जल में विलेय है, जबकि $BaSO_4$ अविलेय है।

(ग) ईथानॉल में LiI, KI की तुलना में अधिक विलेय है।

10.30 इनमें से किस क्षार-धातु का गलनांक न्यूनतम है?

(क) Na (ख) K (ग) Rb (घ) Cs

10.31 निम्नलिखित में से कौन सी क्षार-धातु जलयोजित लवण देती है?

(क) Li (ख) Na (ग) K (घ) Cs

10.32 निम्नलिखित में कौन सी क्षारीय मृदा धातु कार्बोनेट ताप के प्रति सबसे अधिक स्थायी है?

(क) $MgCO_3$ (ख) $CaCO_3$ (ग) $SrCO_3$ (घ) $BaCO_3$

p-ब्लॉक तत्त्व
THE p-BLOCK ELEMENTS

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- p-ब्लॉक के तत्त्वों के रसायन की सामान्य प्रवृत्तियों की विवेचना कर सकेंगे;
- समूह 13 तथा 14 के तत्त्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुणों की प्रवृत्तियों की व्याख्या कर सकेंगे;
- बोरॉन तथा कार्बन के असंगत व्यवहार को समझा सकेंगे;
- कार्बन के अपररूपों की व्याख्या कर सकेंगे;
- बोरॉन, कार्बन तथा सिलिकॉन के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिकों के रसायन को जान सकेंगे;
- समूह 13 तथा 14 के तत्त्व एवं उनके यौगिकों के महत्त्वपूर्ण उपयोगों को सूचीबद्ध कर सकेंगे।

गुरुतर तत्त्वों के आंतरिक क्रोड में d– तथा f– इलेक्ट्रॉनों के प्रभाव के कारण p-ब्लॉक के तत्त्वों के गुणों में भिन्नता उनके रसायन को रुचिकर बनाती है।

p–ब्लॉक के तत्त्वों में अंतिम इलेक्ट्रॉन बाह्यतम *p*–कक्षक में प्रवेश करता है। जैसा हम जानते हैं, *p*–कक्षकों की संख्या तीन होती है। अतः *p*–कक्षकों के एक समुच्चय में अधिकतम छः इलेक्ट्रॉन समाहित हो सकते हैं। परिणामतः आवर्त सारणी में *p*–ब्लॉक के 13 से 18 तक छः समूह हैं। बोरॉन, कार्बन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, फ्लुओरीन तथा हीलियम इन समूहों के शीर्ष हैं। हीलियम के अतिरिक्त इनका संयोजी कोश **इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** ns^2np^{1-6} है, हालाँकि इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का आंतरिक क्रोड भिन्न हो सकता है। यह भिन्नता इनके भौतिक गुणों (जैसे–परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्या, आयनन एंथैल्पी आदि) के साथ-साथ रासायनिक गुणों को भी अत्यधिक प्रभावित करती है। परिणामतः *p*–ब्लॉक के तत्त्वों के गुणों में अत्यधिक भिन्नता परिलक्षित होती है। *p*–ब्लॉक के एक तत्त्व द्वारा दर्शाई जाने वाली **अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था** उसके संयोजी इलेक्ट्रॉन (अर्थात् *s*– तथा *p*–इलेक्ट्रॉन का योग) की संख्या के समान होती है। स्पष्टतः आवर्त सारणी में दाईं ओर बढ़ने पर संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाएँ बढ़ती जाती हैं। इसके अतिरिक्त तथाकथित **समूह ऑक्सीकरण अवस्था** के साथ-साथ *p*–ब्लॉक के तत्त्व अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भी दर्शाते हैं, जो सामान्यतः (परंतु आवश्यक नहीं) कुल संयोजी इलेक्ट्रॉन से दो इकाई कम होती हैं। *p*–ब्लॉक के तत्त्वों द्वारा दर्शाई जाने वाली महत्त्वपूर्ण ऑक्सीकरण अवस्थाओं को सारणी 11.1 में दर्शाया गया है। बोरॉन, कार्बन तथा नाइट्रोजन परिवार में हलके तत्त्वों के लिए समूह ऑक्सीकरण अवस्था अधिकतम स्थायी होती है। समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम ऑक्सीकरण अवस्था प्रत्येक समूह में गुरुतर तत्त्वों के लिए क्रमिक रूप से स्थायी होती जाती है। समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम ऑक्सीकरण अवस्था की प्राप्ति को **अक्रिय युग्म प्रभाव** (inert pair effect)

सारणी 11.1 *p*–ब्लॉक के तत्त्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एवं ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

समूह	13	14	15	16	17	18
सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6 (He के लिए $1s^2$)
समूह का प्रथम सदय	B	C	N	O	F	He
समूह ऑक्सीकरण अवस्था	+3	+4	+5	+6	+7	+8
अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ	+1	+2,– 4	+3– 3	+4, +2, – 2	+5, +3, +1, –1	+6, +4, +2

कहा जाता है। इन दो ऑक्सीकरण अवस्थाओं (समूह ऑक्सीकरण अवस्था तथा समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम) के सापेक्ष स्थायित्व समूहवार परिवर्तित होते हैं, जिसकी व्याख्या उपयुक्त स्थान पर की जाएगी।

यह देखना रुचिकर है कि अधातु एवं उपधातु आवर्त सारणी के केवल *p*–ब्लॉक में होते हैं। समूह में नीचे जाने पर अधात्विक गुण कम होता जाता है। वास्तव में प्रत्येक *p*–ब्लॉक के समूह में सबसे गुरुतर तत्त्व सर्वाधिक धात्विक प्रकृति का होता है। अधात्विक से धात्विक गुणों में इस प्रकार परिवर्तन इन तत्त्वों के रसायन में विविधता लाता है। यह परिवर्तन उस तत्त्व से संबंधित समूह पर निर्भर करता है।

सामान्यत: धातुओं की तुलना में अधातुओं की उच्च विद्युत् आयनन एंथैल्पी तथा उच्च विद्युत् ऋणात्मकता होती है। अत: धातुओं के विपरीत जो आसानी से धनायन बनाते हैं, अधातुएँ ऋणायन बनाती हैं। अत्यधिक सक्रिय धातु से अत्यधिक सक्रिय अधातु द्वारा बना यौगिक सामान्यत: आयनिक प्रकृति का होता है, क्योंकि इनकी विद्युत् ऋणात्मकताओं में अधिक अंतर होता है, वहीं दूसरी ओर अधातुओं के स्वयं के मध्य बनाए गए यौगिक अधिकांशत: सहसंयोजी होते हैं, क्योंकि उनकी विद्युत् ऋणात्मकता में बहुत कम अंतर होता है। अधात्विक से धात्विक गुण में परिवर्तन को इनके द्वारा बनाए गए ऑक्साइड की प्रकृति के आधार पर समझाया जा सकता है। अधात्विक ऑक्साइड उदासीन अथवा अम्लीय होते हैं, जबकि धात्विक ऑक्साइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं।

p–ब्लॉक में प्रत्येक समूह का पहला सदस्य अन्य सदस्यों से दो कारणों से भिन्न है। इनमें पहला कारण इनका छोटा आकार तथा दूसरा कारण वे सभी गुण हैं, जो आकार पर निर्भर करते हैं। अत: *s*–ब्लॉक के हलके तत्त्व लीथियम एवं बेरीलियम की भाँति *p*–ब्लॉक के भी सबसे हलके तत्व भिन्नता प्रदर्शित करते हैं। केवल *p*–ब्लॉक के तत्त्वों पर लागू दूसरी महत्त्वपूर्ण भिन्नता, गुरुतर तत्त्वों (तृतीय आवर्त के उपरांत के तत्त्व) के संयोजी कोश में *d*–कक्षकों की उपस्थिति है, जो द्वितीय आवर्त तक के तत्त्वों में नहीं होते हैं। *p*-ब्लॉक में द्वितीय आवर्त के तत्त्व, जो बोरॉन से प्रारंभ होते हैं, की अधिकतम संयोजकता चार (एक $2s$ तथा तीन $2p$ कक्षकों का उपयोग करते हुए) तक सीमित रहती है। इसके विपरीत *p*-समूह के तृतीय आवर्त के तत्त्व (जिनका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3s^23p^n$ होता है) में रिक्त $3d$ कक्षक उपस्थित होते हैं, जो $3p$ तथा $4s$ ऊर्जा-स्तर के मध्य होते हैं। इन *d*–कक्षकों का उपयोग करते हुए तृतीय आवर्त के तत्त्व अपनी संयोजकता को चार से अधिक बढ़ा सकते हैं। जैसे–जहाँ बोरॉन केवल $[BF_4]^-$ आयन बनाता है, वहीं ऐलुमीनियम $[AlF_6]^{3-}$ आयन देता है। इन *d*–कक्षकों की उपस्थिति गुरुतर तत्त्वों (Heavier Elements) के रसायन को कई अन्य प्रकार से प्रभावित करती है। आकार एवं *d*–कक्षकों की उपलब्धता का संयुक्त प्रभाव इन तत्त्वों की π बंध बनाने की क्षमता को प्रभावित करता है। समूह का प्रथम सदस्य अन्य गुरुतर सदस्यों से स्वयं के साथ (उदाहरणार्थ–C=C, C≡C, N≡N) एवं अन्य दूसरे वर्ग के तत्त्वों (उदाहरणार्थ–C=O, C=N, C≡N, N=O) के साथ $p\pi$-$p\pi$ बहुबंध बनाने की क्षमता में अंतर रखता है। गुरुतर तत्त्व

भी π बंध बनाते हैं, परंतु इनमें d-कक्षक ($d\pi - p\pi$ अथवा $d\pi - d\pi$) सम्मिलित होते हैं। चूँकि d-कक्षकों की ऊर्जा p-कक्षकों की ऊर्जा से अधिक होती है, अतः द्वितीय पंक्ति के तत्त्वों के $p\pi$–$p\pi$ बंधन की तुलना में d-कक्षकों का स्थायित्व में योगदान कम होता है, हालाँकि समान ऑक्सीकरण अवस्था वाले प्रथम सदस्य की तुलना में गुरुतर तत्त्वों की उपसहसंयोजक संख्या अधिक हो सकती है। उदाहरणार्थ– +5 ऑक्सीकरण अवस्था में P तथा N दोनों ऑक्सो ऋणायन NO_3^- (π–बंध के साथ तीन उपसहसंयोजन में सम्मिलित करते हुए नाइट्रोजन के एक p-कक्षक को) तथा PO_4^{3-} (s, p एवं d कक्षकों को π– बंध में सम्मिलित करते हुए) बनाते हैं। इस एकक में हम आवर्त सारणी के समूह 13 तथा 14 के तत्त्वों के रसायन का अध्ययन करेंगे।

11.1 समूह 13 के तत्त्व : बोरॉन परिवार

गुणों में इस समूह के तत्त्व बृहत्त भिन्नता प्रदर्शित करते हैं। बोरॉन (B) एक प्रारूपिक अधातु है, ऐलुमीनियम (Al) धातु है, परंतु इसके अनेक रासायनिक गुणधर्म बोरॉन के समान हैं, जबकि गैलियम (Ga), इंडियम (In) तथा थैलियम (Tl) गुणधर्मों में लगभग पूर्णतः धातु हैं।

उपस्थिति– बोरॉन एक दुर्लभ तत्त्व है। यह मुख्यतः आर्थोबोरिक अम्ल (H_3BO_3), बोरेक्स ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) तथा करनाइट ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$) के रूप में प्राप्त होता है। हमारे देश में बोरेक्स पूगा घाटी (लद्दाख) तथा सांभर झील (राजस्थान) में मिलता है। भू-पर्पटी (Earth Crust) में बोरॉन की बाहुल्यता 0.0001% (भारात्मक) से भी कम है। बोरॉन के दो समस्थानिक रूप ^{10}B (19%) तथा ^{11}B (81%) मिलते हैं। ऐलुमीनियम की भू-पर्पटी में बाहुल्यता (8.3%) सर्वाधिक है। भारात्मक रूप से यह भू-पर्पटी पर ऑक्सीजन (45.5%) तथा सिलिकन (27.7%) के पश्चात् सर्वाधिक पाया जाने वाला तत्व है। ऐलुमीनियम के प्रमुख बॉक्साइट (Al_2O_3, $2H_2O$) तथा क्रायोलाइट (Na_3AlF_6) अयस्क हैं। हमारे देश में यह मुख्यतः मध्य प्रदेश, कर्नाटक, उड़ीसा तथा जम्मू में अभ्रक (Mica) के रूप में मिलता है। गैलियम, इंडियम तथा थैलियम प्रकृति में यह बहुत कम मात्रा में मिलते हैं।

सारणी 11.2 समूह 13 के तत्त्वों के परमाणवीय एवं भौतिक गुण

गुण		बोरॉन B	ऐलुमीनियम Al	गैलीयम Ga	इंडियम In	थैलियम Tl
परमाणु क्रमांक		5	13	31	49	81
परमाणु द्रव्यमान/g mol^{-1}		10.81	26.98	69.72	114.82	204.38
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास		$[He]2s^2 2p^1$	$[Ne]3s^2 3p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$
परमाण्वीय त्रिज्या/pm[a]		(85)	143	135	167	170
आयनिक त्रिज्या M^{3+}/pm[b]		(27)	53.5	62.0	80.0	88.5
आयनिक त्रिज्या M^+/pm		-	-	120	140	150
आयनन एंथैल्पी (kJ mol^{-1})	$\Delta_i H_1$	801	577	579	558	589
	$\Delta_i H_2$	2427	1816	1979	1820	1971
	$\Delta_i H_3$	3659	2744	2962	2704	2877
विद्युत् ऋणात्मकता[c]		2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
घनत्व /g cm^{-3} 298 K पर		2.35	2.70	5.90	7.31	11.85
गलनांक / K		2453	933	303	430	576
क्वथनांक/ K		3923	2740	2676	2353	1730
$E^\ominus$/V, M^{3+}/M के लिए		-	–1.66	–0.56	–0.34	+1.26
$E^\ominus$/V, M^+/M के लिए		-	+0.55	-0.79 (अम्ल) –1.39 क्षारक)	–0.18	–0.34

[a]*धात्विक त्रिज्या* [b] *6-उपसहसंयोजन,* [c] *पॉलिंग स्केल*

समूह 13 के तत्त्वों के परमाण्वीय, भौतिक तथा रासायनिक गुण निम्नलिखित हैं–

11.1.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

समूह–13 के तत्त्वों का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2np^1 होता है। अतः इस समूह के तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्रथम दो समूहों के तत्त्वों की तुलना में (जैसे एकक–10 में विवेचित किया गया है) अधिक जटिल होते हैं। इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में यही अंतर इस समूह के तत्त्वों के अन्य गुणों तथा इन तत्त्वों के रसायन को प्रभावित करता है।

11.1.2 परमाण्वीय त्रिज्या

समूह में नीचे जाने पर प्रत्येक क्रमागत सदस्य में इलेक्ट्रॉनों का एक कोश जुड़ता है। अतः परमाण्वीय त्रिज्या की वृद्धि संभावित होने के बावजूद विचलन देखा जा सकता है। Ga की परमाण्वीय त्रिज्या Al की परमाण्वीय त्रिज्या से कम है। आंतरिक क्रोड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से यह देखा जा सकता है कि गैलियम में उपस्थित अतिरिक्त 10 *d* इलेक्ट्रॉन बढ़े हुए नाभिकीय आवेश की तुलना में बाह्य इलेक्ट्रॉनों पर दुर्बल परिरक्षण प्रभाव डालते हैं (एकक–3 देखें)। परिणामतः गैलियम की परमाण्वीय त्रिज्या (135 pm) ऐलुमीनियम (143pm) की तुलना में कम होती है।

11.1.3 आयनन एंथैल्पी

आयनन एंथैल्पी, जैसा सामान्य प्रवृत्ति से आशा की जाती है, समूह में ऊपर से नीचे सामान्य रूप से नहीं घटती है। B से Al में कमी, आकार-वृद्धि के साथ जुड़ी हुई है। Al एवं Ga के मध्य तथा In व Tl के मध्य आयनन एंथैल्पी की प्रेक्षित अनिरंतरता *d* एवं *f* इलेक्ट्रॉनों के कारण है, जिनका परिरक्षण प्रभाव बढ़े हुए नाभिकीय प्रभाव की क्षतिपूर्ति करने के लिए कम होता है।

आयनन एंथैल्पी का क्रम $\Delta_i H_1 < \Delta_i H_2 < \Delta_i H_3$ है, जैसाकि अपेक्षित है। प्रत्येक तत्त्व की प्रथम तीन एंथैल्पियों का योग उच्च होता है। यह इनके रासायनिक गुणों के अध्ययन में परिलक्षित होगा।

11.1.4 विद्युत् ऋणात्मकता

समूह–13 के तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर B से Al तक घटती है। तत्पश्चात् आंशिक वृद्धि होती है। ऐसा परमाण्वीय आकार में अनियमित वृद्धि के कारण होता है।

11.1.5 भौतिक गुणधर्म

बोरॉन प्रकृति में अधात्विक तत्त्व है। यह काले रंग का अत्यधिक कठोर पदार्थ है। इसके अनेक अपररूप मिलते हैं। क्रिस्टलीय जालक संरचना के कारण बोरॉन का गलनांक असाधारण रूप से उच्च होता है। इस समूह के अन्य तत्त्व निम्न गलनांक एवं उच्च वैद्युतचालकता वाले मुलायम ठोस होते है। यह ध्यान देने योग्य बात है कि गैलियम का गलनांक बहुत कम (303 K) होता है। अतः गर्मियों के दिनों में यह द्रव अवस्था में मिलता है। इसका उच्च क्वथनांक (2676 K) उच्च तापों के मापन के लिए इसे उपयोगी पदार्थ बनाता है। समूह–13 के तत्त्वों का घनत्व वर्ग में नीचे जाने पर बोरॉन से थैलियम तक बढ़ता जाता है।

11.1.6 रासायनिक गुणधर्म

ऑक्सीकरण अवस्था एवं रासायनिक अभिक्रियाशीलता की प्रवृत्ति

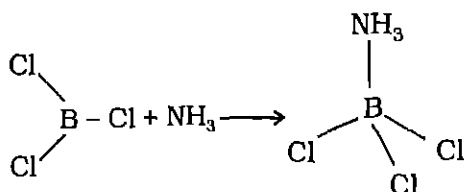
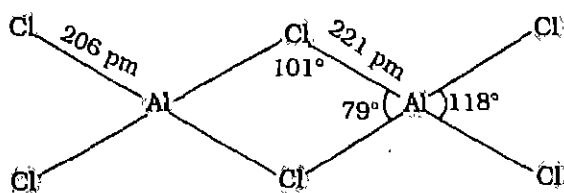
छोटे आकार के कारण बोरॉन की प्रथम तीन आयनन एंथैल्पियों का योग बहुत उच्च होता है। यह इसे न सिर्फ +3 ऑक्सीकरण अवस्था में आने से रोकता है, बल्कि केवल सहसंयोजक यौगिक बनाने के लिए बाध्य भी करता है। परंतु जब हम B से Al तक जाते हैं, तब Al की प्रथम तीन आयनन एंथैल्पियों का योग उल्लेखनीय रूप से घट जाता है। इस प्रकार यह Al^{3+} आयन बनने की सामर्थ्य रखता है। यथार्थ में Al एक उच्च धनविद्युती तत्त्व है।

फिर भी वर्ग में नीचे *d* एवं *f* कक्षकों के दुर्बल परिरक्षण प्रभाव के कारण, बढ़ा हुआ नाभिकीय आवेश *ns* इलेक्ट्रॉनों को मजबूती से बाँधे रखता है (जो अक्रिय युग्म प्रभाव के लिए उत्तरदायी है)। इस प्रकार बंधन में इनकी सहभागिता को नियंत्रित करता है। परिणामस्वरूप बंधन में केवल *p*–कक्षक भाग लेते है। यथार्थ में Ga, In एवं Tl में +1 तथा +3 दोनों ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रेक्षित होती हैं। गुरुतर तत्त्वों के लिए +1 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व उत्तरोत्तर बढ़ता जाता है: Al < Ga < In < Tl *थैलियम में +1 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी* है, जबकि +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रकृति में उच्च ऑक्सीकारक है। ऊर्जा संबंधी कारणों से अपेक्षित +1 ऑक्सीकरण अवस्था वाले यौगिक +3 ऑक्सीकरण अवस्था की तुलना में अधिक आयनिक होते हैं।

इन तत्त्वों के त्रिसंयोजी अवस्था में अणुओं में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों की संख्या 6 होती है (उदाहरणार्थ–BF_3 में बोरॉन)। ऐसे इलेक्ट्रॉन न्यून अणु स्थायी

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करके लूइस अम्ल के समान व्यवहार करते हैं।

समूह में ऊपर से नीचे जाने पर आकार में वृद्धि के कारण लूइस अम्ल के समान व्यवहार करने की प्रवृत्ति कम होती जाती है। बोरॉन ट्राइक्लोराइड सरलतापूर्वक अमोनिया से एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर $BCl_3.NH_3$ उपसहसंयोजक यौगिक बनाता है।

$$BCl_3 + NH_3 \longrightarrow Cl_3B\text{–}NH_3$$

इसी प्रकार $AlCl_3$ चतुष्फलकीय द्विलक बनाकर स्थायी हो जाता है।

चूँकि त्रिसंयोजी अवस्था में अधिकांश यौगिक सहसंयोजक होते हैं, अतः वे जल-अपघटित हो जाते हैं। उदाहरणार्थ- धात्विक ट्राइक्लोराइड जल अपघटन पर चतुष्फलकीय स्पीशीज़ $[M(OH)_4]^-$ बनाते हैं, जहाँ M की संकरण अवस्था sp^3 होती है। ऐलुमीनियम क्लोराइड अम्लीय जल-अपघटन करने पर अष्टफलकीय आयन $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ आयन बनाता है। इस संकुल आयन में Al के 3d कक्षक भाग लेते हैं। इसमें Al की संकरण अवस्था sp^3d^2 है।

उदाहरण 11.1

Al^{3+}/Al एवं Tl^{3+}/Tl के लिए मानक इलेक्ट्रोड विभव $E^\ominus$ क्रमशः −1.66 V एवं + 1.26 V हैं। विलयन में M^{3+} आयन बनने का अनुमान लगाइए एवं दोनों धातुओं के धनविद्युती गुण की तुलना कीजिए।

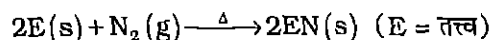
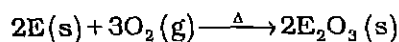
हल

दोनों अर्धसेलों के मानक इलेक्ट्रॉड विभव बताते हैं कि ऐलुमीनियम में Al^{3+} (aq) आयन बनाने की प्रवृत्ति अधिक रहती है, जबकि Tl^{3+} विलयम में न सिर्फ अस्थायी है, बल्कि प्रबल ऑक्सीकारक भी है। अतः विलयन में Tl^{3+} की तुलना में Al^{3+} अधिक स्थायी है। +3 आयन बनाने के कारण ऐलुमीनियम थैलियम की तुलना में अधिक धनविद्युती है।

(i) वायु के प्रति अभिक्रियाशीलता

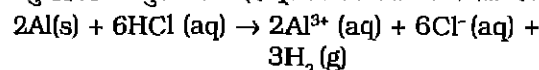
क्रिस्टलीय स्वरूप में बोरॉन अक्रियाशील है। वायु के संपर्क में आने पर ऐलुमीनियम की सतह पर ऑक्साइड की पतली परत बन जाती है, जो और अधिक क्षय होने से धातु को रोकती है। अक्रिस्टलीय बोरॉन तथा ऐलुमीनियम वायु के संपर्क में गरम किए जाने पर क्रमशः B_2O_3 तथा Al_2O_3 बनाते हैं। उच्च ताप पर ये डाइनाइट्रोजन के साथ क्रिया कराने पर नाइट्राइड बनाते हैं।

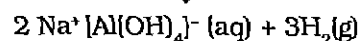
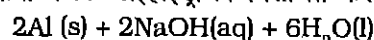
$$2E(s) + 3O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2E_2O_3(s)$$

$$2E(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2EN(s) \quad (E = \text{तत्त्व})$$

समूह में नीचे जाने पर इनके ऑक्साइड की प्रकृति परिवर्तित होती जाती है। बोरॉन ट्राइऑक्साइड अम्लीय प्रकृति का होता है तथा क्षारकीय (धात्विक) ऑक्साइड से क्रिया करके धात्विक बोरेट बनाता है। ऐलुमीनियम तथा गैलियम के ऑक्साइड उभयधर्मी प्रकृति के होते हैं, जबकि इंडियम तथा थैलियम के ऑक्साइड गुणधर्मों में क्षारकीय प्रकृति के होते हैं।

(ii) अम्ल एवं क्षार के प्रति अभिक्रियाशीलता

बोरॉन अम्ल एवं क्षार के साथ कोई क्रिया नहीं करता है, परंतु ऐलुमीनियम खनिज अम्लों तथा जलीय क्षारों में घुल जाता है। फलतः ऐलुमीनियम उभयधर्मी गुण प्रदर्शित करता है। ऐलुमीनियम तनु HCl में घुलकर डाइहाड्रोजन निष्कासित करता है।

$$2Al(s) + 6HCl(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq) + 3H_2(g)$$

सांद्र नाइट्रिक अम्ल Al की सतह पर ऑक्साइड की सतह बनाकर उसे निष्क्रिय कर देता है। ऐलुमीनियम जलीय क्षारों से क्रिया करके डाइहाइड्रोजन विसर्जित करता है।

$$2Al(s) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(l) \downarrow 2Na^+[Al(OH)_4]^-(aq) + 3H_2(g)$$

सोडियम ट्रेट्राहाइड्रॉक्सो ऐलुमिनेट (III) आयन

(iii) हैलोजेनों के प्रति अभिक्रियाशीलता

TlI_3 को छोड़कर समूह-13 के तत्त्व हैलोजेन से क्रिया करके ट्राइहैलाइड बनाते हैं।

$$2E(s) + 3X_2(g) \rightarrow 2EX_3(s) \quad (X = F, Cl, Br, I)$$

उदाहरण 11.2

निर्जलीय ऐलुमीनियम क्लोराइड की बोतल के चारों ओर श्वेत धूम बन जाते हैं। इसका कारण बताइए।

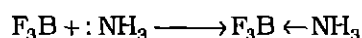
हल

निर्जलीय ऐलुमीनियम क्लोराइड वायुमंडलीय नमी के साथ आंशिक रूप से जल अपघटित होकर HCl गैस विसर्जित करता है। यह नमीयुक्त HCl श्वेत धूम के रूप में दिखाई देती है।

11.2 बोरॉन की प्रवृत्ति तथा असंगत व्यवहार

समूह-13 के तत्त्वों के रासायनिक व्यवहार का अध्ययन करने पर कुछ महत्त्वपूर्ण तथ्य सामने आते हैं। इस समूह के सभी तत्त्वों के ट्राइक्लोराइड, ब्रोमाइड एवं आयोडाइड सहसंयोजक प्रकृति के होने के कारण जल-अपघटित हो जाते हैं। बोरॉन के अतिरिक्त अन्य सभी तत्त्वों की चतुष्फलकीय स्पीशीज़ $[M(OH)_4]^-$ तथा अष्टफलकीय $[M(H_2O)_6]^{3+}$ स्पीशीज़ जलीय विलयन में उपस्थित रहते हैं।

तत्त्वों के एकलक (Monomerl) ट्राइहैलाइड, इलेक्ट्रॉन न्यून होने के कारण प्रबल लूइस अम्ल के समान व्यवहार करते हैं। लूइस क्षार (जैसे–NH_3 आदि) एक इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान कर ऐसे यौगिकों के केंद्रीय परमाणु का अष्टक पूर्ण करते हैं।

$$F_3B + :NH_3 \longrightarrow F_3B \leftarrow NH_3$$

बोरॉन में *d*-कक्षक अनुपस्थित रहते हैं। फलतः इसकी अधिकतम संयोजकता 4 हो सकती है। चूँकि Al तथा अन्य तत्त्वों में *d* कक्षक उपस्थित होते हैं, अतः इनकी अधिकतम संयोजकता 4 से अधिक हो सकती है। अधिकांश अन्य धातु हैलाइड (उदाहरणार्थ–$AlCl_3$) सेतुबंध हैलोजेन परमाणु द्वारा द्विफलकीय हो जाते हैं (Al_2Cl_6)। इन धातु यौगिकों में सेतुबंध हैलोजेन अणुओं से इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर अपना अष्टक पूर्ण करते हैं।

उदाहरण 11.3

बोरॉन BF_6^{3-} आयन नहीं बना सकता है। इसकी व्याख्या कीजिए।

हल

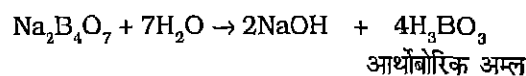
बोरॉन में *d*-कक्षक की अनुपस्थिति के कारण यह अपने अष्टक का प्रसार करने में असमर्थ होता है। अतः इसकी अधिकतम संयोजकता 4 से अधिक नहीं हो सकती है।

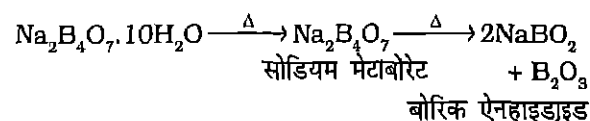
11.3 बोरॉन के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक

बोरॉन के कुछ उपयोगी यौगिक बोरेक्स, ऑर्थोबोरिक अम्ल तथा डाइबोरेन हैं। इनके रसायन का अध्ययन हम संक्षेप में करेंगे।

11.3.1 बोरेक्स

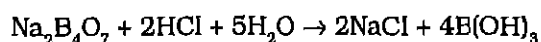
यह बोरॉन का महत्त्वपूर्ण यौगिक है। यह श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है, जिसका सूत्र $Na_2B_4O_7.10H_2O$ होता है। तथ्यात्मक रूप से इसमें चतुष्केंद्रीय इकाइयाँ $\left[B_4O_5(OH)_4\right]^{2-}$ होती हैं। अतः इसका उपयुक्त सूत्र $Na_2[B_4O_5(OH)_4].8H_2O$ होता है। बोरेक्स जल में घुलकर क्षारीय विलयन बनाता है।

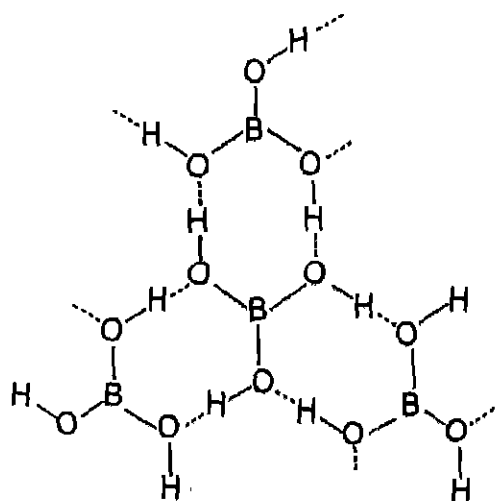
$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightarrow 2NaOH + \underset{\text{आर्थोबोरिक अम्ल}}{4H_3BO_3}$$

गरम किए जाने पर बोरेक्स पहले जल के अणु का निष्कासन करता है तथा फूल जाता है। पुनः गरम किए जाने पर यह एक पारदर्शी द्रव में परिवर्तित हो जाता है, जो काँच के समान एक ठोस में परिवर्तित हो जाता है। उसे **बोरेक्स मनका** (Borax Bead) कहते हैं–

$$Na_2B_4O_7.10H_2O \xrightarrow{\Delta} Na_2B_4O_7 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{सोडियम मेटाबोरेट}}{2NaBO_2} + \underset{\text{बोरिक ऐनहाइड्राइड}}{B_2O_3}$$

विभिन्न संक्रमण तत्त्वों के मेटाबोरेट का विशिष्ट रंग होता है, जिसके आधार पर इन तत्त्वों की पहचान में बोरेक्स मनका परीक्षण (Borax Bead Test) का उपयोग प्रयोगशालाओं में होता है। उदाहरणार्थ–जब बोरेक्स को कोबाल्ट ऑक्साइड (CoO) के साथ बुन्सन बर्नर पर गरम किया जाता है, तब नीले रंग का मनका $[Co(BO_2)_2]$ बनता है।

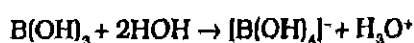
11.3.2 आर्थोबोरिक अम्ल

आर्थोबोरिक अम्ल H_3BO_3 एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस होता है, जिसका साबुनी स्पर्श होता है। यह जल में अल्पविलेय, परंतु गरम जल में पूर्ण विलेय होता है। इसे **बोरेक्स के** जलीय विलयन को अम्लीकृत करके बनाया जा सकता है।

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 2NaCl + 4B(OH)_3$$

इसे बोरॉन के अधिकांश यौगिकों (जैसे–हैलाइड, हाइड्राइड

आदि) के जल-अपघटन द्वारा (जल तथा दुर्बल अम्ल से क्रिया करके) बनाया जा सकता है। इसकी परतीय संरचना होती है, जहाँ BO_3 की इकाइयाँ हाइड्रोजन बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं (चित्र 11.1)।

चित्र 11.1 बोरिक अम्ल की संरचना में बिंदुकृत रेखाएँ हाइड्रोजन आबंध को प्रदर्शित करती हैं

बोरिक अम्ल एक दुर्बल क्षारीय अम्ल है। यह प्रोटोनी अम्ल नहीं है, परंतु हाइड्रॉक्सिल आयनों से एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करने के कारण लूइस अम्ल की भाँति व्यवहार करता है।

$$B(OH)_3 + 2HOH \rightarrow [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

370 K से अधिक ताप पर गरम किए जाने पर आर्थोबोरिक अम्ल मेटाबोरिक अम्ल (HBO_2) बनाता है, जो और अधिक गरम करने पर बोरिक ऑक्साइड (B_2O_3) में परिवर्तित हो जाता है।

$$H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta} HBO_2 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3$$

उदाहरण 11.4

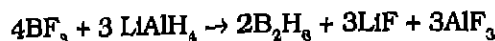
बोरिक अम्ल को एक दुर्बल अम्ल क्यों माना गया है?

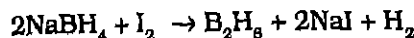
हल

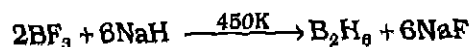
बोरिक अम्ल को एक दुर्बल अम्ल इसलिए माना गया है, क्योंकि यह अपने प्रोटॉन का निष्कासन नहीं करता है। यह जल के अणु से हाइड्रॉक्सिल आयन (OH^-) ग्रहण करके अपना अष्टक पूर्ण करता है तथा H^+ निष्कासित करता है।

11.3.3 डाइबोरेन, B_2H_6

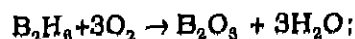
बोरॉन का ज्ञात सरलतम हाइड्राइड डाइबोरेन है। इसे डाइएथिल ईथर की उपस्थिति में बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड की $LiAlH_4$ से क्रिया करके बनाया जाता है।

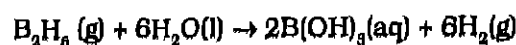
$$4BF_3 + 3\,LiAlH_4 \rightarrow 2B_2H_6 + 3LiF + 3AlF_3$$

प्रयोगशाला में डाइबोरेन बनाने हेतु सोडियम बोरोहाइड्राइड का ऑक्सीकरण आयोडीन के साथ किया जाता है।

$$2NaBH_4 + I_2 \rightarrow B_2H_6 + 2NaI + H_2$$

औद्योगिक रूप से डाइबोरेन बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड तथा सोडियम हाइड्राइड की क्रिया द्वारा बनाया जाता है।

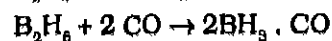
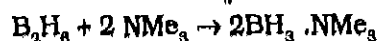
$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{450K} B_2H_6 + 6NaF$$

डाइबोरेन अत्यंत जहरीली रंगहीन गैस है, जिसका क्वथनांक 180 K है। यह वायु के संपर्क में आने पर स्वयं जल उठती है। यह ऑक्सीजन की उपस्थिति में अत्यधिक ऊर्जा का उत्सर्जन करते हुए जलता है।

$$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O;$$

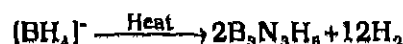
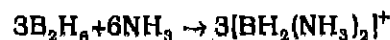
$$\Delta_c H^{\ominus} = -1976\ kJ\ mol^{-1}$$

अधिकांश उच्च बोरेन भी वायु के संपर्क में आने पर स्वयं जलने लगते हैं। बोरेन जल के साथ तेजी से जल-अपघटित होकर बोरिक अम्ल देते हैं।

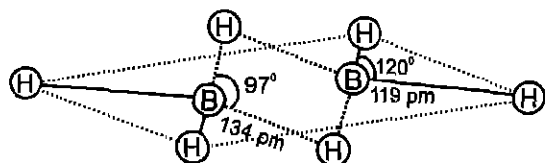
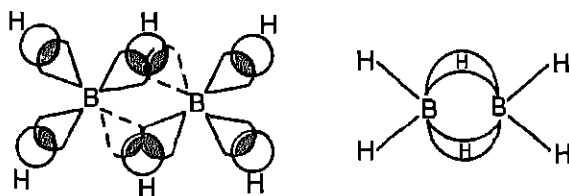
$$B_2H_6(g) + 6H_2O(l) \rightarrow 2B(OH)_3(aq) + 6H_2(g)$$

डाइबोरेन लूइस क्षारों (L) के साथ विदलन अभिक्रिया पर एक बोरेन योगोत्पाद ($BH_3.L$) देता है।

$$B_2H_6 + 2\,NMe_3 \rightarrow 2BH_3\,.NMe_3$$

$$B_2H_6 + 2\,CO \rightarrow 2BH_3\,.\,CO$$

डाइबोरेन पर अमोनिया की अभिक्रिया से प्रारंभ में $B_2H_6.2NH_3$ बनता है, जिसे सूत्र $[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। यह और अधिक गरम करने पर $B_3N_3H_6$ देता है। इसे एकांतर BH एवं NH समूहों के साथ वलय-संरचना के परिप्रेक्ष्य में अकार्बनिक बेंजीन (Inorganic Benzene) के रूप में जाना जाता है।

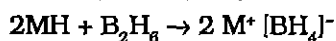
$$3B_2H_6 + 6NH_3 \rightarrow 3[BH_2(NH_3)_2]^+$$

$$[BH_4]^- \xrightarrow{Heat} 2B_3N_3H_6 + 12H_2$$

डाइबोरेन की संरचना को चित्र 11.2 (क) द्वारा दर्शाया गया है। इसमें सिरेवाले चार हाइड्रोजन परमाणु तथा दो बोरॉन परमाणु एक ही तल में होते हैं। इस तल के ऊपर तथा नीचे दो सेतुबंध (Bridging) हाइड्रोजन परमाणु होते

हैं। सिरेवाले चार B – H बंध सामान्य द्विकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन (Two Centre-two Electron) बंध बनाते हैं, जबकि दो सेतुबंध (B – H – B) बंध भिन्न प्रकार के होते हैं, जिन्हें 'त्रिकेंद्रीय द्विइलेक्ट्रॉन बंध' कहते हैं। चित्र 11.2 (ख)।

चित्र 11.2 (क) डाइबोरेन की (B_2H_6) संरचना

(ख)

चित्र 11.2 (ख) डाइबोरेन में बंधन। *डाइबोरेन में प्रत्येक बोरॉन परमाणु sp^3 संकरित होता है। इन चार sp^3 संकरित कक्षकों में से एक इलेक्ट्रॉनरहित होता है, जिसे बिंदुकृत रेखाओं (Dotted Lines) द्वारा दर्शाया गया है। सिरेवाले B – H सामान्य द्विकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन (2c – 2e) बंधे हैं, जबकि दो सेतुबंध (B – H – B) त्रिकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन (3c – 2e) है। इसे 'केलाबंध' (Banana Bond) भी कहते हैं।*

बोरॉन, हाइड्राइडोबोरेट की एक श्रृंखला का निर्माण करता है, जिसमें चतुष्फलकीय $[BH_4]^-$ आयन प्रमुख है। विभिन्न धातुओं के टेट्राहाइड्राइडोबोरेट ज्ञात हैं। लीथियम तथा सोडियम के टेट्राहाइड्राइडोबोरेट को **बोरोहाइड्राइड** भी कहते हैं। इन्हें धातु हाइड्राइड की डाइऐथिलईथर की उपस्थिति में डाइबोरेन से अभिक्रिया करके बनाया जा सकता है।

$$2MH + B_2H_6 \rightarrow 2\,M^+[BH_4]^-$$

(M = Li अथवा Na)

कार्बनिक संश्लेषणों में दोनों $LiBH_4$ तथा $NaBH_4$ का उपयोग अपचायक के रूप में होता है। अन्य धात्विक बोराहाइड्राइड बनाने में इन्हें प्रारंभिक पदार्थ (Starting Material) के रूप में उपयोग में लाया जाता है।

11.4 बोरॉन, ऐलुमीनियम तथा इनके यौगिकों के उपयोग

उच्च गलनांक, निम्न घनत्व, निम्न वैद्युतचालकता तथा अत्यधिक कठोर (Refractory) होने के कारण बोरॉन के अनेक अनुप्रयोग हैं। बोरॉन तंतुओं (Fibers) का उपयोग बुलेटप्रूफ जैकेट बनाने में तथा वायुयानों के हलके सघन पदार्थों के निर्माण में होता है। बोरॉन-10 (^{10}B) समस्थानिक में न्यूट्रॉन-अवशोषण की अत्यधिक क्षमता होती है। अतः नाभिकीय उद्योगों में धात्विक बोराइडों का उपयोग परिरक्षण कवच (Protective Shield) तथा नियंत्रक छड़ों (Control Rods) के रूप में होता है। बोरेक्स तथा बोरिक अम्ल का मुख्य औद्योगिक उपयोग उच्च ताप सह काँच (Heat Resistant Glasses), जैसे-पाइरेक्स (Pyrex), ग्लासवुल तथा फाइबर ग्लास बनाने में होता है। बोरेक्स का उपयोग धातुओं के टाँका लगाने (Soldering) के लिए गालक (Flux) के रूप में; ऊष्मा, धब्बा (Strain) तथा खरोंच-प्रतिरोधी मिट्टी के बरतन बनाने में एवं औषधकृत साबुन में घटक के रूप में होता है। बोरिक अम्ल के जलीय विलयन का उपयोग सामान्यतः मंद पूतिरोधी के रूप होता है।

ऐलुमीनियम रजत श्वेत (Silvery White) रंग की एक चमकीली धातु है, जिसमें उच्च तनन सामर्थ्य (Tensile Strength) होती है। इसकी वैद्युत एवं ऊष्मीय चालकता उच्च होती है। भार से भार आधार (Weight to Weight Basis) पर ऐलुमीनियम की चालकता कॉपर से दुगुनी होती है। दैनिक जीवन तथा उद्योगों में ऐलुमीनियम का अत्यधिक उपयोग होता है। यह Cu, Mn, Mg, Si तथा Zn के साथ मिश्रधातु का निर्माण करता है। ऐलुमीनियम तथा इसकी मिश्रधातुओं को विशिष्ट आकृति (जैसे-पाइप, ट्यूब, छड़, पन्नी, तार, प्लेट आदि) दी जा सकती है। इससे इसका उपयोग बरतन बनाने के कार्य, निर्माण, पैकिंग, हवाई जहाज तथा यातायात उद्योगों में होता है। चूँकि ऐलुमीनियम की प्रकृति विषैली (Toxic Nature) होती है। अतः घरेलू कार्यों में ऐलुमीनियम तथा इसके यौगिकों का उपयोग कम होने लगा है।

11.5 समूह-14 के तत्त्व : कार्बन परिवार

कार्बन (C), सिलिकन (Si), जर्मेनियम (Ge), टिन (Sn) तथा लेड (Pb) समूह 14 के तत्त्व हैं। कार्बन भू-पर्पटी में पाया जानेवाला सत्रहवाँ अतिबाहुल्य (Most Abundant) तत्त्व है। यह प्रकृति में स्वतंत्र एवं संयुक्त अवस्था में बहुतायत से पाया जाता है। तत्त्व अवस्था में यह कोयला, ग्रेफाइट तथा हीरा में मिलता है, जबकि संयुक्त अवस्था में यह धातु कार्बोनेट, हाइड्रोकार्बन तथा वायु में कार्बन डाइऑक्साइड गैस (0.03%)

के रूप में मिलता है। यह कहा जा सकता है कि कार्बन संसार का सबसे चंचल तत्त्व है, जो अन्य तत्त्वों (जैसे–डाइहाइड्रोजन, डाइऑक्सीजन, क्लोरीन, सल्फर आदि) से योग करके जीवित ऊतकों से दवाओं एवं प्लास्टिक तक का निर्माण करता है। कार्बनिक रसायन विज्ञान कार्बन के यौगिकों पर ही आधारित है। यह जीवित प्राणियों का आवश्यक घटक है। प्राकृतिक रूप से कार्बन के दो स्थायी समस्थानिक ^{12}C तथा ^{13}C मिलते हैं। इसके *अतिरिक्त एक अन्य समस्थानिक* ^{14}C *भी उपस्थित* रहता है। यह एक रेडियोऐक्टिव समस्थानिक है, जिसकी अर्धायु 5770 वर्ष है। इसका उपयोग रेडियो कार्बन अंकन (Radio Carbon Dating) में होता है। सिलिकन भू-पर्पटी में बाहुल्यता से पाया जानेवाला (27.7% भार में) द्वितीय तत्त्व है। यह प्रकृति में सिलिका तथा सिलिकेट के रूप में उपस्थित रहता है। यह सिलिकन, सिरेमिक, काँच तथा सीमेन्ट का महत्त्वपूर्ण घटक है। जर्मेनियम अति सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित रहता है। मुख्यत: टिन स्टोन (केसिटेराइट), SnO_2 टिन से तथा गैलेना (PbS) *अयस्क* से लेड प्राप्त किया जाता है। जर्मेनियम तथा सिलिकन की शुद्धतम अवस्था का उपयोग ट्रांजिस्टर तथा अर्धचालक युक्ति (Semi Conductor Device) बनाने में होता है।

समूह-14 के तत्त्वों के महत्त्वपूर्ण परमाण्वीय एवं भौतिक गुण तथा उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 11.2 में दिए गए हैं। कुछ परमाण्वीय, भौतिक एवं रासायनिक गुणों की व्याख्या नीचे की जा रही है।

11.5.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

समूह-14 के तत्त्वों का संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2\ np^2$ होता है। इस समूह के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में भी आंतरिक क्रोड भिन्न होता है।

11.5.2 सहसंयोजक त्रिज्या

कार्बन से सिलिकन की सहसंयोजक त्रिज्या में उल्लेखनीय वृद्धि तब होती है, जब Si से Pb तक सहसंयोजक त्रिज्या में आंशिक वृद्धि होती है। *d*- तथा *f*- कक्षकों के पूर्णपूरित होने के कारण ऐसा होता है।

सारणी 11.3 समूह 14 के तत्त्वों के परमाण्वीय एवं भौतिक गुण

गुण		कार्बन C	सिलिकन Si	जर्मेनियम Ge	टिन Sn	लेड Pb
परमाणु क्रमांक		6	14	32	50	82
परमाणु द्रव्यमान/g mol^{-1}		12.01	28.09	72.60	118.71	207.2
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास		$[He]2s^2 2p^2$	$[Ne]3s^2 3p^2$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^2$	$[Xe]4f^{14} 5d6s^2 6p^2$
सहसंयोजक त्रिज्या/pm[a]		77	118	122	140	146
आयनिक त्रिज्या M^{4+}/pm[b]		–	40	53	69	78
आयनिक त्रिज्या M^{2+}/pm[b]		–	–	73	118	119
आयनन एंथैल्पी/ kJ mol^{-1}	$\Delta_i H_1$	1086	786	761	708	715
	$\Delta_i H_2$	2352	1577	1537	1411	1450
	$\Delta_i H_3$	4620	3228	3300	2942	3081
	$\Delta_i H_4$	6220	4354	4409	3929	4082
विद्युत् ऋणात्मकता[c]		2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
घनत्व[d]/g cm^{-3}		3.51[e]	2.34	5.32	7.26[f]	11.34
गलनांक/K		4373	1693	1218	505	600
क्वथनांक/K		–	3550	3123	2896	2024
विद्युत्-प्रतिरोधकता /ohm cm (293 K)		10^{14}–10^{16}	50	50	10^{-5}	2×10^{-5}

[a]M^{IV} ऑक्सीकरण अवस्था के लिए; [b] 6-उपसहसंयोजक; [c] पॉलिंग मापक्रम; [d] 293 K; [e] हीरा के लिए; ग्रेफाइट का घनत्व 2.22 है; [f]β-रूप (कमरे के ताप पर स्थायी)।

11.5.3 आयनन एंथैल्पी

समूह-14 के तत्त्वों की प्रथम आयनन एंथैल्पी के मान समूह-13 के संगत तत्त्वों की अपेक्षा अधिक होते हैं।

यहाँ पर भी आंतरिक क्रोड इलेक्ट्रॉनों का प्रभाव परिलक्षित होता है। सामान्यतया समूह में नीचे जाने पर आयनन एंथैल्पी घटती है। *Si से Ge, Ge से Sn तक अल्प न्यूनता एवं* Sn से Pb तक अल्पवृद्धि, मध्यवर्ती d तथा f इलेक्ट्रॉनों के दुर्बल परिरक्षण प्रभाव एवं परमाणु के बढ़े आकार का परिणाम है।

11.5.4 विद्युत् ऋणात्मकता

छोटे आकार के कारण समूह-14 के तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता का मान समूह-13 के संगत तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता के मान से थोड़ा सा अधिक होता है। Si से Pb तक तत्त्वों की विद्युत् ऋणात्मकता का मान लगभग समान होता है।

11.5.5 भौतिक गुणधर्म

समूह-14 के सभी तत्त्व ठोस हैं। कार्बन-सिलिकन अधातु और जर्मेनियम उपधातु है, जबकि टिन तथा लेड कम गलनांक वाली मुलायम धातु है। समूह-14 के तत्त्वों के गलनांक एवं क्वथनांक समूह-13 के तत्त्वों के गलनांक एवं क्वथनांक की तुलना में अधिक होते हैं।

11.5.6 रासायनिक गुणधर्म

ऑक्सीकरण अवस्था तथा रासायनिक अभिक्रियाशीलता की प्रवृति

समूह-14 के तत्त्वों के बाह्यतम कोश में चार इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन तत्त्वों द्वारा सामान्यतः +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाई जाती है। कार्बन ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है। चूँकि प्रथम चार आयनन एंथैल्पी का योग अति उच्च होता है, अतः +4 ऑक्सीकरण अवस्था में अधिकतर यौगिक सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। इस समूह के गुरुतर तत्त्वों में $Ge < Sn < Pb$ क्रम में +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति बढ़ती जाती है। सहसंयोजक कोश में ns^2 इलेक्ट्रॉन के बंधन में भाग नहीं लेने के कारण यह होता है। इन दो ऑक्सीकरण अवस्थाओं का सापेक्षिक स्थायित्व वर्ग में परिवर्तित होता है। कार्बन तथा सिलिकन मुख्यतः +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। जर्मेनियम की +4 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती है, जबकि कुछ यौगिकों में +2 ऑक्सीकरण अवस्था भी मिलती है। टिन ऐसी दोनों अवस्थाओं में यौगिक बनाता है (+2 ऑक्सीकरण अवस्था में टिन अपचायक के रूप में कार्य करता है)। +2 ऑक्सीकरण अवस्था में लेड के यौगिक स्थायी होते हैं, जबकि इसकी +4 अवस्था प्रबल ऑक्सीकारक है। चतुःसंयोजी अवस्था में अणु के केंद्रीय परमाणु पर आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं [उदाहरणार्थ– (CCl_4)]। इलेक्ट्रॉन परिपूर्ण अणु होने के कारण सामान्यतया इलेक्ट्रॉनग्राही या इलेक्ट्रॉनदाता स्पीशीज़ की अपेक्षा इनसे नहीं की जाती है। यद्यपि कार्बन अपनी सहसंयोजकता +4 का अतिक्रमण नहीं कर सकता है, परंतु समूह के अन्य तत्त्व ऐसा करते हैं। यह उन तत्त्वों में d-कक्षकों की उपस्थिति के कारण होता है। यही कारण है कि ऐसे तत्त्वों के हैलाइड जल अपघटन के उपरांत दाता स्पीशीज़ (Donar Species) से इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके संकुल बनाते हैं। उदाहरणार्थ–कुछ स्पीशीज़ [जैसे–(SiF_6^{2-}, $GeCl_6$])$^{2-}$, [$Sn(OH)_6$]$^{2-}$] ऐसी होती हैं, जिनके केंद्रीय परमाणु sp^3d^2 संकरित होते हैं।

(i) ऑक्सीजन के प्रति अभिक्रियाशीलता

इस समूह के सभी सदस्य ऑक्सीजन की उपस्थिति में गरम किए जाने पर ऑक्साइड बनाते हैं। ये मुख्यतः दो प्रकार के होते हैं–मोनोऑक्साइड तथा डाइऑक्साइड। इनके सूत्र क्रमशः MO तथा MO_2 हैं। SiO का अस्तित्व केवल उच्च ताप पर होता है। उच्च ऑक्सीकरण अवस्था वाले ऑक्साइड निम्न ऑक्सीकरण अवस्था वाले ऑक्साइड की तुलना में अम्लीय प्रकृति के होते हैं। डाइऑक्साइड (जैसे–CO_2, SiO_2 तथा GeO_2) अम्लीय हैं, जबकि SnO_2 तथा PbO_2 उभयधर्मी प्रकृति के होते हैं। मोनोऑक्साइड में CO उदासीन तथा GeO अम्लीय हैं, जबकि SnO तथा PbO उभयधर्मी हैं।

उदाहरण 11.5

समूह-14 में से उन सदस्य (या सदस्यों) को चुनिए, जो

(i) सबसे अधिक अम्लीय डाइऑक्साइड बनाता है;

(ii) सामान्यतः +2 ऑक्सीकरण अवस्था में मिलता है;

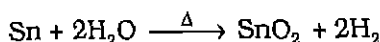
(iii) अर्द्धचालक (या अर्द्धचालकों) के रूप में प्रयोग में आता है।

हल

(i) कार्बन (ii) लेड (iii) सिलिकन तथा जर्मेनियम

(ii) जल के प्रति क्रियाशीलता

कार्बन, सिलिकन तथा जर्मेनियम जल के द्वारा प्रभावित नहीं होते हैं। टिन, भाप को वियोजित कर डाइऑक्साइड बनाता है तथा डाइहाइड्रोजन गैस देता है–

$$Sn + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} SnO_2 + 2H_2$$

लेड जल से अप्रभावित रहता है। ऐसा शायद ऑक्साइड की रक्षण फिल्म (Protection film) बनने के कारण होता है।

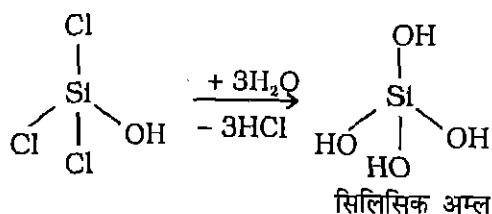
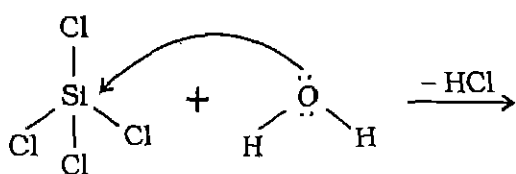
(iii) हैलोजेन के प्रति अभिक्रियाशीलता

समूह-14 के तत्त्व MX_2 तथा MX_4 (X = F, Cl, Br, I) प्रकार के हैलाइड बनाते हैं। कार्बन के अतिरिक्त अन्य सभी सदस्य उपयुक्त परिस्थितियों में हैलोजेन से क्रिया करके सीधे हैलाइड बनाते हैं। अधिकांश MX_4 सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। इन हैलाइडों में केंद्रीय परमाणु sp^3 संकरित अवस्था में तथा अणु चतुष्फलकीय आकृति में होता है। SnF_4 तथा PbF_4 अपवाद हैं। ये आयनिक प्रकृति के होते हैं। PbI_4 का अस्तित्व नहीं है, क्योंकि Pb – I बंध (जो प्रारंभ में बनता है) इतनी ऊर्जा उत्पन्न नहीं कर पाता है कि इससे $6s^2$ इलेक्ट्रॉन का वियुग्मन हो सके तथा एक इलेक्ट्रॉन के उच्च कक्षक में उत्तेजन से चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन प्राप्त हो सकें। इस समूह के Ge से Pb तक के उच्चतर सदस्य MX_2 प्रकार के हैलाइड बनाने की भी प्रवृत्ति रखते हैं। रासायनिक एवं ऊष्मीय स्थायित्व के आधार पर GeX_2 की तुलना में GeX_4 अधिक स्थायी है, जबकि PbX_4 की तुलना में PbX_2 अधिक स्थायी होता है। CCl_4 के अतिरिक्त अन्य सभी टेट्राहेलाइड आसानी से जल अपघटित हो जाते हैं, क्योंकि केंद्रीय परमाणु जल के ऑक्सीजन परमाणु से d- कक्षक में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकते हैं।

$SiCl_4$ का उदाहरण लेकर जल-अपघटन प्रक्रिया को समझा जा सकता है। यदि Si के d- कक्षक में जल से एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर $SiCl_4$ प्रारंभिक तौर पर जल अपघटित होता है, तो अंततः $SiCl_4$, इस प्रकार $Si(OH)_4$ में जल अपघटित हो जाता है–

$$SiCl_4 + H_2\ddot{O} \xrightarrow{-HCl} SiCl_3(OH)$$

$$SiCl_3(OH) \xrightarrow[-3HCl]{+3H_2O} Si(OH)_4$$

सिलिसिक अम्ल

उदाहरण 11.6

$[SiF_6]^{2-}$ ज्ञात है, जबकि $[SiCl_6]^{2-}$ अज्ञात है। इसके संभावित कारण दीजिए।

हल

इसके मुख्य कारण निम्नलिखित हैं–

(i) सिलिकन परमाणु का आकार छोटा होने के कारण इसके चारों ओर क्लोरीन के छः बड़े आकार वाले परमाणु व्यवस्थित नहीं हो पाते हैं।

(ii) क्लोरीन परमाणु के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म तथा सिलिकन परमाणु के मध्य अन्योन्य क्रिया अधिक प्रबल नहीं होती है।

11.6 कार्बन की महत्त्वपूर्ण प्रवृत्तियाँ एवं असामान्य व्यवहार

अन्य समूहों के प्रथम सदस्यों की भाँति इस समूह का प्रथम सदस्य कार्बन अपने समूह के अन्य सदस्यों से भिन्न व्यवहार प्रदर्शित करता है। इसके छोटे आकार, उच्च विद्युत् ऋणात्मकता, उच्च आयनन एंथैल्पी तथा d-कक्षकों की अनुपलब्धता के कारण ऐसा होता है।

कार्बन में केवल s– तथा p–कक्षक ही बंधन के लिए उपलब्ध रहते हैं। अतः यह अपने चारों ओर केवल चार इलेक्ट्रॉन युग्म ही समायोजित (accommodate) कर सकता है। यही कारण है कि इसकी अधिकतम संयोजकता चार होती है, जबकि अन्य सदस्य d-कक्षकों की उपलब्धता के कारण अपनी संयोजकता में वृद्धि कर लेते हैं।

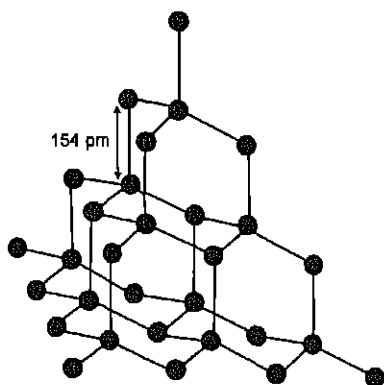
कार्बन में स्वयं से अथवा छोटे आकार एवं उच्च विद्युत् ऋणात्मकता वाले अन्य परमाणु से $p\pi - p\pi$ बहुबंध बनाने की अद्वितीय क्षमता (unique ability) होती है। C=C, C≡C, C=O, C=S, C≡N आदि इसके कुछ उदाहरण हैं। इस समूह के उच्चतर सदस्य $p\pi - p\pi$ बंध नहीं बनाते हैं, क्योंकि बड़े तथा विसरित (diffused) परमाण्वीय कक्षक होने के कारण इनमें प्रभावी अतिव्यापन नहीं होता है।

कार्बन में अन्य परमाणुओं के साथ सहसंयोजक बंध द्वारा जुड़कर लंबी शृंखला या वलय बनाने की प्रवृत्ति होती है। इस प्रवृति को **शृंखलन** (catenation) कहते हैं। C-C बंध अधिक मजबूत होने के कारण यह होता है। वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर बढ़ता हुआ आकार तथा घटती हुई विद्युत् ऋणात्मकता के कारण शृंखलन की प्रवृत्ति घटती जाती है। इसे बंध एंथैल्पी मान से स्पष्टतः समझा जा सकता है। समूह-14 में शृंखलन का क्रम C>>Si>Ge≈Sn होता है। लेड शृंखलन नहीं दर्शाता है।

बंध	बंध एंथैल्पी / kJ mol⁻¹
C—C	348
Si—Si	297
Ge—Ge	260
Sn—Sn	240

शृंखलन तथा $p\pi-p\pi$ बंध-निर्माण के कारण कार्बन विभिन्न अपररूप दर्शाता है।

11.7 कार्बन के अपररूप

कार्बन के क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय-दोनों ही अपररूप होते हैं। हीरा तथा ग्रेफाइट कार्बन के दो प्रमुख क्रिस्टलीय रूप हैं। एच. डब्ल्यू. क्रोटो, ई. स्मैले तथा आर. एफ. कर्ल (H.W. Kroto, E. Smalley and R.F. Curl) ने सन् 1985 में कार्बन के एक अन्य रूप **फुलरीन** की खोज की। इस खोज के कारण इन्हें सन् 1996 में नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।

चित्र 11.3 हीरा की संरचना

11.7.1 हीरा

हीरा में क्रिस्टलीय जालक होता है। इसमें प्रत्येक परमाणु sp^3 संकरित होता है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति से अन्य चार कार्बन परमाणुओं से जुड़ा रहता है। इसमें कार्बन-कार्बन बंध लंबाई 154 pm होती है। कार्बन परमाणु दिक (space) में दृढ़ त्रिविमीय जालक (rigid three dimensional network) का निर्माण करते हैं। इस संरचना (चित्र 11.3) में संपूर्ण जालक में दिशात्मक सहसंयोजक बंध उपस्थित रहते हैं। इस प्रकार विस्तृत सहसंयोजक बंधन को तोड़ना कठिन कार्य होता है। अत: हीरा पृथ्वी पर पाया जाने वाला सर्वाधिक कठोर पदार्थ है। इसका उपयोग धार तेज करने के लिए अपघर्षक (abrasive) के रूप में, रूपदा (Dies) बनाने में तथा विद्युत्-प्रकाश लैम्प में टंगस्टन तंतु (filament) बनाने में होता है।

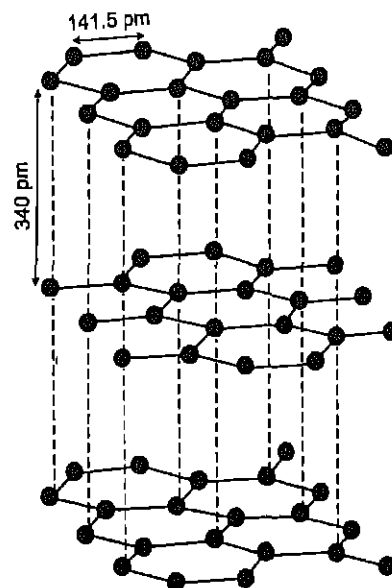
उदाहरण 11.7

हीरा में सहसंयोजन होने के उपरांत भी गलनांक उच्च होता है। क्यों?

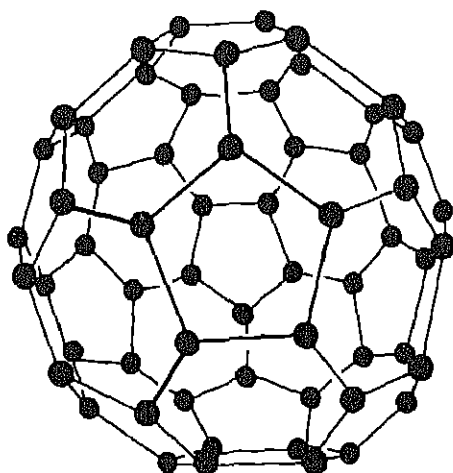
हल

हीरा में मजबूत C—C बंधयुक्त त्रिविमीय संरचना होती है, जिसे तोड़ना काफी कठिन होता है। अत: इसका गलनांक उच्च होता है।

11.7.2 ग्रेफाइट

ग्रेफाइट परतीय की संरचना (layered structure) होती है। ये परतें वान्डरवाल बल द्वारा जुड़ी रहती हैं। दो परतों के मध्य की दूरी 340 pm होती है। प्रत्येक परत में कार्बन परमाणु षट्कोणीय वलय (Hexagonal rings) के रूप में व्यवस्थित होते हैं, जिसमें C-C बंध लंबाई 141.5 pm होती है। षट्कोणीय वलय में प्रत्येक कार्बन परमाणु (sp^2) संकरित होता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु तीन निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं से तीन सिग्मा बंध बनाता है। इसका चौथा इलेक्ट्रॉन p-बंध बनाता हैं। संपूर्ण परत में इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत होते हैं। इलेक्ट्रॉन गतिशील होते हैं, अत: ग्रेफाइट विद्युत् का सुचालक होता है। ग्रेफाइट को परतों के तल में आसानी से तोड़ा जा सकता है। यही कारण है कि ग्रेफाइट मुलायम (soft) तथा चिकना (slippery) होता है। उच्च ताप पर जिन मशीनों में तेल का प्रयोग स्नेहक (lubricant) के रूप में नहीं हो सकता है, उनमें ग्रेफाइट शुष्क स्नेहक का कार्य करता है।

चित्र 11.4 ग्रेफाइट की संरचना

11.7.3 फुलरीन्स

हीलियम, ऑर्गन आदि अक्रिय गैसों की उपस्थिति में जब ग्रेफाइट को विद्युत् आर्क (electric arc) में गरम किया जाता है, तब फुलरीन का निर्माण होता है। वाष्पित लघु C^n अणुओं को संघनित करने पर प्राप्त कज्जली पदार्थ (sooty material) में मुख्य रूप से C_{60} कुछ अंश C_{70} तथा अति सूक्ष्म मात्रा में 350 या अधिक समसंख्या में कार्बन फुलरीन में पाए गए। फुलरीन कार्बन का शुद्धतम रूप है, क्योंकि फुलरीन में किसी प्रकार का झूलता बंध (dangling bonds) नहीं होता है। फुलरीन की संरचना पिंजरानुमा होती है। (C_{60}) अणु की आकृति सॉकर बॉल के समान होती है। इसे **बकमिन्स्टर फुलरीन** (Buckminster fulerene) कहते हैं (चित्र 11.5)।

चित्र 11.5 (C_{60}) बकमिन्स्टर फुलरीन की संरचना: अणु की आकृति सॉकर बॉल (फुटबॉल) की तरह होती है

इसमें छ: सदस्यीय बीस वलय तथा पाँच सदस्यीय बारह वलय होती हैं। एक छ: सदस्यीय वलय छ: अथवा पाँच सदस्यीय वलय के साथ संगलित (Fused) रहती है, जबकि पाँच सदस्यीय वलय केवल छ: सदस्यीय वलय के साथ संगलित अवस्था में रहती है। सभी कार्बन परमाणु समान होते हैं तथा (sp^2) संकरित होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु अन्य तीन कार्बन परमाणुओं के साथ तीन आबंध बनाता है। चौथा इलेक्ट्रॉन पूरे अणु पर विस्थानीकृत रहता है, जो अणु को ऐरोमैटिक गुण प्रदान करता है। इस गेंदनुमा अणु में 60 उदग्र (vertices) होते हैं। प्रत्येक उदग्र पर एक कार्बन परमाणु होता है। इस पर दोनों एकल तथा द्विबंध होते हैं, जिसकी C-C की लंबाई क्रमश: 143.5 pm तथा 138.3 pm होती है। गोलाकार फुलरीन को 'बकी बॉल' (Bucky ball) भी कहते हैं।

एक महत्त्वपूर्ण तथ्य यह है कि ऊष्मागतिक रूप से कार्बन का सर्वाधिक स्थायी अपररूप ग्रेफाइट है। अत: ग्रेफाइट के $\Delta_f H^\ominus$ को शून्य माना जाता है। हीरा तथा फुलरीन के $\Delta_f H^\ominus$ के मान क्रमश: 1.90 तथा 38.1 kJ mol^{-1} होते हैं। कार्बन तत्त्व के अन्य रूप (जैसे–कार्बन ब्लैक, कोक, चारकोल आदि) ग्रेफाइट तथा फुलरीन के अशुद्ध रूप हैं। वायु की सीमित मात्रा में हाइड्रोकार्बन को जलाने पर कार्बन ब्लैक प्राप्त होता है। वायु की अनुपस्थिति में लकड़ी अथवा कोयला को गरम करने पर चारकोल तथा कोक प्राप्त होते हैं।

11.7.4 कार्बन के उपयोग

प्लास्टिक पदार्थ में अंत:स्थापित ग्रेफाइट तंतु उच्च सामर्थ्य वाली हलकी वस्तुएँ बनाते हैं। इन वस्तुओं का उपयोग मछली पकड़ने की छड़ (fishing rods), टेनिस रैकेट, वायुयान तथा डोंगी (canoes) बनाने में होता है। विद्युत् का अच्छा प्रचालक होने के कारण ग्रेफाइट का उपयोग बैटरी के इलेक्ट्रोड बनाने में तथा औद्योगिक विद्युत्-अपघटन में होता है। ग्रेफाइट द्वारा निर्मित क्रूसिबिल तनु अम्लों तथा क्षारों के प्रति अक्रिय होती हैं। अत्यधिक सरंध्र सक्रिय चारकोल का उपयोग जहरीली गैसों को अधिशोषित करने में होता है। इसका उपयोग जल–छनित्र (water-filter) में कार्बनिक अशुद्धियों को दूर करने तथा वातानुकूलन में गंध को नियंत्रित करने में होता है। कार्बन स्याह (carbon black) का उपयोग कृष्णरंजक बनाने में तथा स्वचालित वाहनों के टायर में पूरक के रूप में और कोक का उपयोग मुख्यत: धातुकर्म में अपचायक के रूप में तथा ईंधन के रूप में होता है। हीरा एक मूल्यवान पत्थर है, जिसका उपयोग आभूषणों में होता है। इसे कैरेट (एक कैरेट = 200 mg) में मापा जाता है।

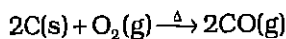
11.8 कार्बन तथा सिलिकन के प्रमुख यौगिक

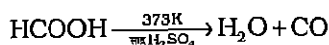
कार्बन के ऑक्साइड

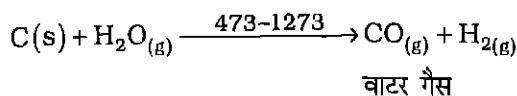
कार्बन के दो महत्त्वपूर्ण ऑक्साइड–कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) तथा कार्बन डाइऑक्साइड (CO_2) हैं।

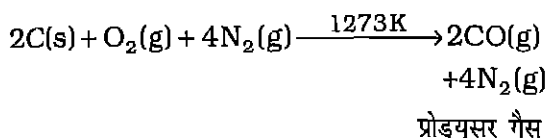
11.8.1 कार्बन मोनोऑक्साइड

ऑक्सीजन अथवा वायु की सीमित मात्रा में वायु के सीधे ऑक्सीकरण पर कार्बन मोनोऑक्साइड प्राप्त होती है–

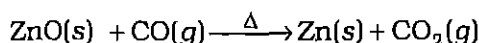
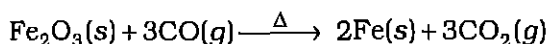
$$2C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2CO(g)$$

सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल 373 K पर फॉर्मिक अम्ल के द्वारा निर्जलीकरण कराने पर अल्प मात्रा में शुद्ध कार्बन मोनोऑक्साइड प्राप्त होती है–

$$HCOOH \xrightarrow[\text{सान्द्र } H_2SO_4]{373K} H_2O + CO$$

औद्योगिक रूप से इसे कोक पर भाप (Steam) प्रवाहित करके बनाया जाता है। इस प्रकार CO तथा H_2 का प्राप्त मिश्रण **'वाटर गैस'** अथवा **'संश्लेषण गैस' (synthesis gas)** कहलाता है।

$$C(s) + H_2O_{(g)} \xrightarrow{473-1273} \underbrace{CO_{(g)} + H_{2(g)}}_{\text{वाटर गैस}}$$

जब भाप के स्थान पर वायु का प्रयोग किया जाता है, तब CO तथा N_2 का मिश्रण प्राप्त होता है। इसे **प्रोड्यूसर गैस** कहते हैं।

$$2C(s) + O_2(g) + 4N_2(g) \xrightarrow{1273K} \underbrace{2CO(g) + 4N_2(g)}_{\text{प्रोड्यूसर गैस}}$$

वाटर गैस तथा प्रोड्यूसर गैस एक महत्त्वपूर्ण औद्योगिक ईंधन हैं। इन दोनों में उपस्थित कार्बन मोनोऑक्साइड के अधिक दहन पर कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्राप्त होती है तथा ऊष्मा बाहर निकलती है। कार्बन मोनोऑक्साइड जल में लगभग अविलेय रंगहीन तथा गंधहीन गैस है। यह एक प्रबल अपचायक है। यह क्षारीय धातु 'क्षारीय मृदा धातु' ऐलुमीनियम तथा कुछ संक्रमण तत्त्वों के ऑक्साइड के अतिरिक्त अन्य तत्त्वों के ऑक्साइड को अपचयित कर देती है। कार्बन मोनोऑक्साइड के इस गुण का प्रयोग विभिन्न धातुओं के ऑक्साइड अयस्क (ore) से धातु-निष्कर्षण (extraction) में होता है–

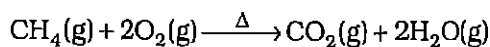
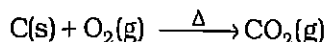
$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2Fe(s) + 3CO_2(g)$$

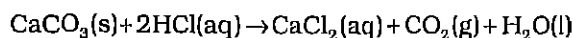
$$ZnO(s) + CO(g) \xrightarrow{\Delta} Zn(s) + CO_2(g)$$

$CO : C \equiv O$: अणु में कार्बन तथा ऑक्सीजन के मध्य एक σ तथा दो π बंध है। कार्बन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण कार्बन मोनोऑक्साइड दाता (doner) के समान व्यवहार करती है तथा कई धातुओं के साथ गरम किए जाने पर **धातु कार्बोनिल** बनाती है। CO की अत्यंत विषैली प्रकृति हीमोग्लोबीन के साथ एक संकुल बनाने की इसकी योग्यता के कारण होती है, जो ऑक्सीजन-हीमोग्लोबीन संकुल से 300 गुना अधिक स्थायी होती है। यह लाल रक्त कणिकाओं में उपस्थित हीमोग्लोबीन को शरीर में ऑक्सीजन-प्रवाह से रोकती है। अंततः इसका परिणाम मृत्यु के रूप में होता है।

11.8.2 कार्बन डाइऑक्साइड

वायु की अधिकता में यह कार्बन या कार्बनयुक्त ईंधन के पूर्ण दहन पर प्राप्त होती है।

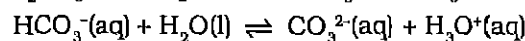
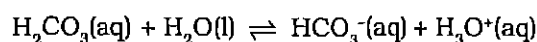
$$C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} CO_2(g)$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta} CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

प्रयोगशाला में इसे कैल्सियम कार्बोनेट पर तनु HCl की अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है।

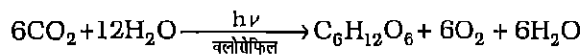
$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

औद्योगिक रूप में चूना-पत्थर (lime stone) को गरम करके यह बनाया जाता है।

कार्बन डाइऑक्साइड एक रंगहीन तथा गंधहीन गैस है। जल में इसकी अल्पविलेयता इसके जैव रासायनिक (chemical) तथा भू-रासायनिक (geo-chemical) महत्त्व को बताती है। जल के साथ यह कार्बोनिक अम्ल बनाती है, जो एक दुर्बल द्विक्षारकीय अम्ल है। वे निम्नलिखित दो पदों से वियोजित होते हैं–

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

H_2CO_3/HCO_3^- का बफर विलयन रक्त की pH को 7.26 से 7.42 के मध्य अनुरक्षित रखता है। अम्लीय प्रकृति होने के कारण क्षारों के साथ क्रिया कर धातु-कार्बोनेट बनाता है।

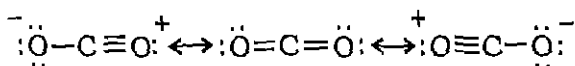
कार्बन डाइऑक्साइड वायुमंडल में ~0.03% (आयतन से) उपस्थित रहता है, जिसका उपयोग **प्रकाश-संश्लेषण** (photosynthesis) प्रक्रिया में होता है। इस प्रक्रिया में हरे पौधे वायुमंडलीय CO_2 को कार्बोहाइड्रेट (जैसे–ग्लूकोस) में परिवर्तित कर देते हैं। इस प्रक्रिया में रासायनिक परिवर्तन को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है–

$$6CO_2 + 12H_2O \xrightarrow[\text{क्लोरोफिल}]{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 6H_2O$$

इस प्रक्रिया द्वारा पौधे जंतुओं, मनुष्यों तथा स्वयं के लिए भोजन बनाते हैं। कार्बन मोनोऑक्साइड के विपरीत यह विषैली प्रकृति की नहीं होती है, परंतु जीवाश्म ईंधन (fossil fuels) के बढ़ते दहन तथा सीमेन्ट-निर्माण के लिए चूना-पत्थर (lime stone) के विघटन के कारण वायुमंडल में CO_2 की मात्रा

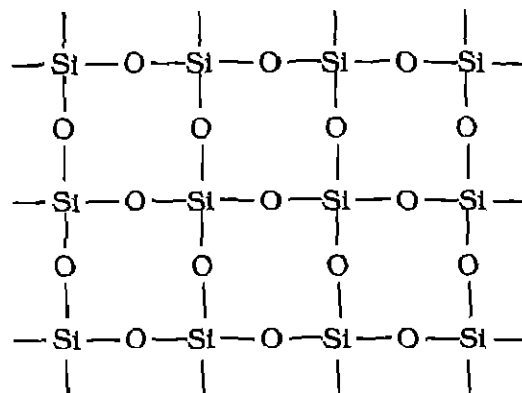
बढ़ती है, जिससे वायुमंडल के ताप में वृद्धि हो रही है। इसे **हरित गृह-प्रभाव** (Green House Effect) कहते हैं। इसके अनेक दुष्परिणाम सामने आए हैं।

द्रवित CO_2 का प्रसार शीघ्रता से होने के कारण कार्बन डाइऑक्साइड गैस को शुष्क बर्फ (dry ice) के रूप में प्राप्त किया जा सकता है। शुष्क बर्फ का उपयोग आइसक्रीम तथा हिमशीतित भोजन (frozen food) के लिए प्रशीतक के रूप में तथा गैसीय CO_2 का उपयोग कार्बोनीकृत मृदु पेय (soft drinks) में, वायु से भारी तथा दहन में सहायक नहीं होने के कारण इसका उपयोग अग्निशामक (fire extinguisher) के रूप में होता है। CO_2 का उपयोग बृहद् मात्रा में यूरिया के निर्माण में होता है।

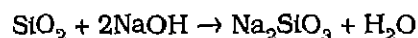
CO_2 अणु में कार्बन परमाणु *sp* संकरित होता है। कार्बन परमाणु दो *sp* संकरित कक्षक, ऑक्सीजन परमाणु के दो *p*-कक्षकों के साथ अतिव्यापन करके दो सिग्मा बंध बनाते हैं, जबकि कार्बन परमाणु के शेष दो इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन परमाणु के साथ $p\pi - p\pi$ बंध बनाते हैं। फलतः इसकी आकृति रेखीय होती है, जिसमें दोनों C—O बंधों की लंबाई एक समान (115 pm) रहती है। इसमें कोई द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता है। CO_2 की अनुनादी संरचनाओं को इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं–

$$\overset{-}{:\ddot{O}}-C\equiv \overset{+}{O:} \longleftrightarrow :\ddot{O}=C=\ddot{O}: \longleftrightarrow \overset{+}{:O}\equiv C-\overset{-}{\ddot{O}:}$$

कार्बन डाइऑक्साइड की अनुनादी संरचना

11.8.3 सिलिकन डाइऑक्साइड (SiO_2)

भू-पर्पटी का 95% भाग सिलिका एवं सिलिकेट से बना है। सिलिकन डाइऑक्साइड, जिसे सामान्यतः 'सिलिका' नाम से जाना जाता है, अनेक क्रिस्टल संरचनात्मक (Crystallographic) रूप में मिलता है। सिलिका के कुछ रूप क्वार्ट्ज (quartz), क्रिस्टलोबेलाइट (Cristobalite) तथा ट्राइडाइमाइट (Tridymite) हैं, जो उचित ताप पर अंतरपरिवर्तनीय होती हैं। सिलिकन डाइऑक्साइड एक सहसंयोजक त्रिविमीय जालकयुक्त ठोस है, जिसमें सिलिकन परमाणु चतुष्फलकीय रूप में चार ऑक्सीजन परमाणुओं से सहसंयोजित बंधित रहता है। प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु विपरीततः दूसरे सिलिकन परमाणु से जुड़ा रहता है, जैसा चित्र 11.6 में दर्शाया गया है। प्रत्येक कोना दूसरे चतुष्फलक से साझित रहता है। संपूर्ण क्रिस्टल को एक ऐसे बृहद् अणु के रूप में माना जा सकता है, जिसमें सिलिकन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं की एकांतर क्रम में आठ सदस्यीय वलय बनती है।

चित्र 11.6 : SiO_2 की त्रिविमीय संरचना

सिलिका अपने सामान्य रूप में अति उच्च Si – O बंध एंथैल्पी होने के कारण अक्रियाशील होता है। उच्च ताप पर सिलिका, हैलोजेन, डाइहाइड्रोजन, अधिकांश अम्लों तथा धातुओं के प्रहार को प्रतिरोपित करता है, हालाँकि HF तथा NaOH से क्रिया करता है।

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$
$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

क्वार्ट्ज का विस्तृत उपयोग दाब-विद्युत् (Piezoelectric) पदार्थ बनाने में होता है। इससे अतियथार्थ घड़ियाँ, आधुनिक रेडियो, दूरदर्शन-प्रसारण, गतिशील रेडियो संचार व्यवस्था आदि का निर्माण संभव हो सका। सिलिका जैल का उपयोग शुष्कन कर्मक (Drying agent), वर्णलेखी पदार्थ (Chromatographic material) के रूप में तथा उत्प्रेरक के रूप में होता है। सिलिका का एक अक्रिस्टलीय रूप (Amorphous form), कीसेलगुर (Kieselgur) का उपयोग छनित्र-संयत्र (Filtration plants) में होता है।

11.8.4 सिलिकॉन

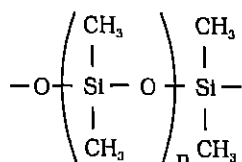
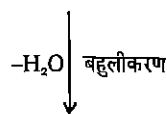
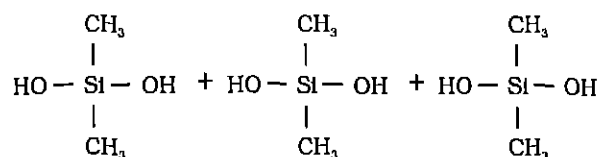
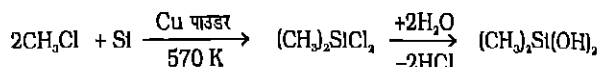
यह कार्बन सिलिकॉन बहुलक का एक वर्ग है, जिसमें R_2SiO_2 एक पुनरावर्ती इकाई (Repeating unit) होती है। सिलिकॉन के निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ ऐल्किल अथवा ऐरिल प्रतिस्थापी सिलिकन क्लोराइड, $R_nSiCl_{(4-n)}$ होता है, जिसमें R ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह होता है। जब 573K ताप पर मेथिल क्लोराइड, कॉपर उत्प्रेरक की उपस्थिति में सिलिकन से क्रिया करता है, तो विभिन्न मेथिल प्रतिस्थायी क्लोरोसिलेन (जिनका सूत्र $MeSiCl_3$, Me_2SiCl_2, Me_3SiCl तथा सूक्ष्म मात्रा में Me_4Si बनते हैं) डाइमेथिल डाइक्लोरो सिलेन

$(CH_3)_2SiCl_2$ के जल-अपघटन के उपरांत संघनन बहुलकीकरण द्वारा शृंखला बहुलक प्राप्त होते हैं।

$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow[570\,K]{Cu\ \text{पाउडर}} (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} (CH_3)_2Si(OH)_2$$

$$HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-OH + HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-OH + HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-OH$$

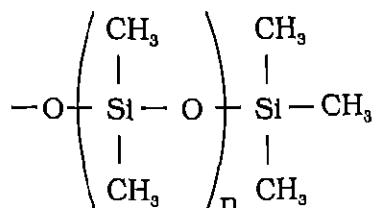
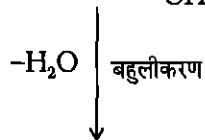
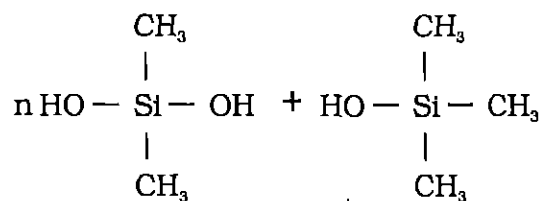
$$\Big\downarrow -H_2O \text{ बहुलीकरण}$$

$$-O\left(\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O\right)_n\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-$$

सिलिकॉन

$(CH_3)_3SiCl$ मिलाने से बहुलक की शृंखला की लंबाई को नियंत्रित किया जा सकता है, जो निम्नानुसार सिरे को बंद कर देता है–

$$n\,HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-OH + HO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-CH_3$$

$$\Big\downarrow -H_2O \text{ बहुलीकरण}$$

$$-O\left(\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O\right)_n\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-CH_3$$

सिलिकॉन

अध्रुवीय ऐल्किल समूहों से घिरे रहने के कारण सिलिकॉन की जलप्रतिकर्षी (Water repelling) प्रकृति होती है। सामान्यत: इनमें उच्च ऊष्मीय स्थायित्व, उच्च परावैद्युत सामर्थ्य तथा रसायनों एवं ऑक्सीकरण के प्रति प्रतिरोधात्मकता का गुण होता है। इनके विस्तृत अनुप्रयोग हैं। इनका उपयोग सीलित ग्रीस (Sealent grease), विद्युत्‌रोधी (Electricinsulater) तथा जलसह-वस्त्र (Waterproof fabrics) और शल्यक्रिया प्रसाधन-संयंत्र बनाने में होता है।

उदाहरण 11.8

सिलिकॉन क्या है?

हल

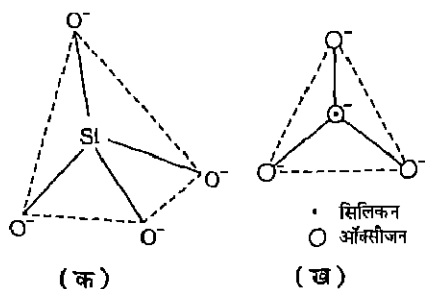
सामान्यत: सिलिकॉन शृंखलायुक्त वे यौगिक होते हैं, जिनमें ऐल्किल अथवा फेनिल समूह सिलिकन परमाणु के शेष बंध स्थितियों पर होते हैं। ये जलविरोधी (Hydrophobic) प्रकृति के होते हैं।

11.8.5 सिलिकेट

प्रकृति में बड़ी मात्रा में सिलिकेट खनिज पाए जाते हैं। इनमें से कुछ महत्त्वपूर्ण खनिज हैं – फेल्डस्पार (feldspar), जीओलाइट (zeolite), श्वेत अभ्रक (mica) तथा ऐस्बेस्टस (asbestos)। सिलिकेट की मूल संरचनात्मक इकाई SiO_4^{4-} (चित्र 11.7), जिनमें सिलिकॉन परमाणु चार ऑक्सीजन परमाणुओं से चतुष्फलक रूप में बंधित रहता है। सिलिकेट में या तो एक विविक्त (Discrete) इकाई उपस्थित होती है अथवा इस प्रकार की कई इकाइयाँ प्रति सिलिकेट इकाई की 1, 2, 3 अथवा 4 ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ साझित अवस्था में रहती है। जब सिलिकेट इकाइयाँ आपस में मिलती हैं, तो शृंखलित वलय, परत तथा त्रिविमीय संरचना बनाती है। सिलिकेट संरचना ऋणावेश में धनावेशित धातु-आयनों द्वारा उदासीन होता है। यदि चारों कोने अन्य चतुष्फलकीय इकाइयों के साथ साझित होते हैं, तो त्रिविम जालक का निर्माण होता है।

मनुष्य द्वारा निर्मित दो महत्त्वपूर्ण सिलिकेट काँच तथा सीमेन्ट हैं।

11.8.6 जीओलाइट

यदि सिलिकन डाइऑक्साइड के त्रिविमिक जालक में से कुछ सिलिकन परमाणु ऐलुमीनियम परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित हो

चित्र 11.7 : (क) SiO_4^{4-} ऋणायन की चतुष्फलक संरचना
(ख) SiO_4^{4-} इकाई का निरूपण

जाते हैं, तो प्राप्त संपूर्ण संरचना को 'ऐलुमिनोसिलिकेट' कह हैं, जिसपर एक ऋणावेश होता है। Na^+, K^+, Ca^{2+} आ धनायन इस ऋणावेश को संतुलित करते हैं। इसके उदाहर फेल्डस्पार तथा जीओलाइट हैं। पेट्रोरसायन उद्योगों में हाइड्रोकार्ब के भंजन तथा समावयवीकरण में जीओलाइट का विस्तृ उपयोग उत्प्रेरक के रूप में होता है। उदाहरणार्थ–ZSM - (एक जीओलाइट का प्रकार) का उपयोग ऐल्कोहॉल को सी गैसोलीन में परिवर्तित करने में होता है। जलयोजित जीओलाइ का उपयोग कठोर जल के मृदुकरण में काम आने वाले आय विनिमय रेजिन बनाने में होता है।

सारांश

आवर्त सारणी में **p-ब्लॉक** सभी प्रकार के तत्त्व, **धातु, अधातु** तथा **उपधातु** होने के कारण अद्वितीय हैं। आवर्त सारणी में *p*-ब्लॉक तत्त्वों का अंकन छः वर्गों में 13 से 18 तक किया गया है। हीलियम के अतिरिक्त इनका संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2\ np^{1-6}$ होते हैं। इनके **आंतरिक क्रोड** में उपस्थित भिन्नता के कारण इनके भौतिक एवं रासायनिक गुण अत्यधिक प्रभावित होते हैं। फलतः इन तत्त्वों के गुणों में अत्यधिक भिन्नता मिलती है। **वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था** (group oxidation state) के अतिरिक्त ये तत्त्व अन्य ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करते हैं, जो संयोजकता इलेक्ट्रॉन से दो इकाई भिन्न होते हैं। वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था हलके तत्त्वों के लिए स्थायी होती है, वहीं भारी तत्त्वों के लिए निम्न ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती चली जाती है। आकार एवं *d*-कक्षक की उपलब्धता का संयुक्त प्रभाव इन तत्त्वों के π बंध बनाने की योग्यता को प्रभावित करता है। हलके तत्त्व $p\pi - p\pi$ बंध बनाते हैं। वहीं गुरुतर तत्त्व $d\pi - p\pi$ अथवा $d\pi - d\pi$ बंध बनाते हैं। द्वितीय आवर्त में *d*-कक्षक की अनुपस्थिति इनकी अधिकतम संयोजकता को चार पर सीमित करती है, वहीं गुरुतर तत्त्व इस सीमा को पार करते हैं।

समूह-13 में बोरॉन अधातु है, जबकि अन्य सदस्य धातु हैं। बंध-निर्माण में काम आनेवाले चार कक्षकों ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ तथा $2p_z$) में केवल तीन संयोजी इलेक्ट्रॉन ($2s^22p^1$) की उपलब्धता के कारण बोरॉन के यौगिक इलेक्ट्रॉन न्यून होते हैं। यह न्यूनता बोरॉन यौगिक को उत्तम इलेक्ट्रॉनग्राही बना देती है। इस प्रकार बोरॉन यौगिक लूइस अम्ल की भाँति व्यवहार करते हैं। बोरॉन डाइहाइड्रोजन के साथ सहसंयोजी यौगिक बोरेन बनाते हैं। इसमें सरलतम **डाइबोरेन** B_2H_6 है। डाइबोरेन में दो बोरॉन परमाणुओं के मध्य सेतुबंध हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। इस सेतुबंध को **त्रिकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन बंध** माना गया है। डाइऑक्सीजन के साथ बोरॉन के महत्त्वपूर्ण यौगिक **बोरिक अम्ल** तथा **बोरेक्स** हैं। बोरिक अम्ल $B(OH)_3$ एक दुर्बल एकक्षारकीय अम्ल है। यह हाइड्रॉक्सिल आयन से इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर लुइस अम्ल के समान व्यवहार करता है। बोरेक्स $Na_2[B_4O_5(OH)_4].8H_2O$ एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है। यह **मनका परीक्षण संक्रमण** धातुओं के लिए चारित्रिक रंग देता है।

ऐलुमीनियम +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है। समूह में नीचे जाने पर भारी तत्त्वों की +1 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती जाती है। यह **अक्रिय युग्म प्रभाव** का परिणाम होता है।

कार्बन एक प्रारूपिक अधातु है, जो अपने चारों संयोजी इलेक्ट्रॉन ($2s^22p^2$) का उपयोग करके सहसंयोजक बंध बनाता है। यह शृंखला का गुण दर्शाता है। यह न केवल C-C एकल बंध के द्वारा, अपितु बहुबंध (C=C अथवा C ≡ C) के द्वारा शृंखला या वलय बनाने की भी योग्यता रखता है। शृंखलन की प्रवृत्ति इस क्रम में घटती है $C >> Si > Ge \approx Sn > Pb$। अपररूपता प्रदर्शित करने वाले तत्त्व का उत्तम उदाहरण कार्बन है। इसके तीन महत्त्वपूर्ण अपररूप हीरा, ग्रेफाइट तथा फुलरीन्स हैं। कार्बन परिवार के सदस्य +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने वाले यौगिक सामान्यतः सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। गुरुतर तत्त्वों के द्वारा +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति बढ़ती जाती है। लेड की +2 ऑक्सीकरण अवस्था +4 ऑक्सीकरण अवस्था से अधिक स्थायी होती है। कार्बन ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है। कार्बन

दो महत्त्वपूर्ण ऑक्साइड CO तथा CO_2 बनाता है। कार्बन मोनोऑक्साइड उदासीन है, जबकि कार्बन डाइऑक्साइड अम्लीय प्रवृत्ति की होती है। कार्बन मोनोऑक्साइड में कार्बन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के द्वारा यह धात्विक **कार्बोनिल** बनाता है। ऑक्सीहीमोग्लोबिन की तुलना में CO का हीमोग्लोबिन से बना संकुल अधिक स्थायी और अत्यंत विषैली होता है। कार्बन डाइऑक्साइड मूलतः विषैली नहीं होती है, परंतु चूना-पत्थर के बढ़ते अपघटन तथा जीवाश्म ईंधन के दहन के कारण वायुमंडल में CO_2 की बढ़ती मात्रा ने भयावह स्थिति उत्पन्न कर दी है, जिसे **हरित गृह-प्रभाव** कहते हैं। इससे वायुमंडल का ताप बढ़ जाता है तथा इससे गंभीर जटिलताएँ उत्पन्न हो जाती हैं। **सिलिका, सिलिकॉन** तथा **सिलिकेट** महत्त्वपूर्ण यौगिक हैं, जिनका अनुप्रयोग उद्योग एवं तकनीक में होता है।

अभ्यास

11.1 (क) B से Tl तक तथा (ख) C से Pb तक की ऑक्सीकरण अवस्थाओं की भिन्नता के क्रम की व्याख्या कीजिए।

11.2 $TlCl_3$ की तुलना में BCl_3 के उच्च स्थायित्व को आप कैसे समझाएँगे?

11.3 बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड लूइस अम्ल के समान व्यवहार क्यों प्रदर्शित करता है?

11.4 BCl_3 तथा CCl_4 यौगिकों का उदाहरण देते हुए जल के प्रति इनके व्यवहार के औचित्य को समझाइए।

11.5 क्या बोरिक अम्ल प्रोटोनी अम्ल है? समझाइए।

11.6 क्या होता है, जब बोरिक अम्ल को गरम किया जाता है?

11.7 BF_3 तथा BH_4^- की आकृति की व्याख्या कीजिए। इन स्पीशीज़ में बोरॉन के संकरण को निर्दिष्ट कीजिए।

11.8 ऐलुमीनियम के उभयधर्मी व्यवहार दर्शाने वाली अभिक्रियाएँ दीजिए।

11.9 इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक क्या होते हैं? क्या BCl_3 तथा $SiCl_4$ इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक हैं? समझाइए।

11.10 CO_3^{2-} तथा HCO_3^- की अनुनादी संरचनाएँ लिखिए।

11.11 (क) CO_3^{2-}, (ख) हीरा तथा (ग) ग्रेफाइट में कार्बन की संकरण-अवस्था क्या होती है?

11.12 संरचना के आधार पर हीरा तथा ग्रेफाइट के गुणों में निहित भिन्नता को समझाइए।

11.13 निम्नलिखित कथनों को युक्तिसंगत कीजिए तथा रासायनिक समीकरण दीजिए–

(क) लेड (II) क्लोराइड Cl_2 से क्रिया करके $PbCl_4$ देता है।

(ख) लेड (IV) क्लोराइड ऊष्मा के प्रति अत्यधिक अस्थायी है।

(ग) लेड एक आयोडाइड PbI_4 नहीं बनाता है।

11.14 BF_3 में तथा BF_4^- में बंध लंबाई क्रमशः 130pm तथा 143pm होने के कारण बताइए।

11.15 B-Cl आबंध द्विध्रुव आघूर्ण रखता है, किन्तु BCl_3 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। क्यों?

11.16 निर्जलीय HF में ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड अविलेय है, परंतु NaF मिलाने पर घुल जाता है। गैसीय BF_3 को प्रवाहित करने पर परिणामी विलयन में से ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड अवक्षेपित हो जाता है। इसका कारण बताइए।

11.17 CO के विषैली होने का एक कारण बताइए।

11.18 CO_2 की अधिक मात्रा भूमंडलीय तापवृद्धि के लिए उत्तरदायी कैसे है?

11.19 डाइबोरेन तथा बोरिक अम्ल की संरचना समझाइए।

11.20 क्या होता है, जब–
(क) बोरेक्स को अधिक गरम किया जाता है।
(ख) बोरिक अम्ल को जल में मिलाया जाता है।
(ग) ऐलुमिनियम की तनु NaOH से अभिक्रिया कराई जाती है।
(घ) BF_3 की क्रिया अमोनिया से की जाती है।

11.21 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को समझाइए–
(क) कॉपर की उपस्थिति में उच्च ताप पर सिलिकन को मेथिल क्लोराइड के साथ गरम किया जाता है।
(ख) सिलिकॉन डाइऑक्साइड की क्रिया हाइड्रोजन फ्लुओराइड के साथ की जाती है।
(ग) CO को ZnO के साथ गरम किया जाता है।
(घ) जलीय ऐलुमिना की क्रिया जलीय NaOH के साथ की जाती है।

11.22 कारण बताइए–
(क) सांद्र HNO_3 का परिवहन ऐलुमीनियम के पात्र द्वारा किया जा सकता है।
(ख) तनु NaOH तथा ऐलुमीनियम के टुकड़ों के मिश्रण का प्रयोग अपवाहिका खोलने के लिए किया जाता है।
(ग) ग्रेफाइट शुष्क स्नेहक के रूप में प्रयुक्त होता है।
(घ) हीरा का प्रयोग अपघर्षक के रूप में होता है।
(ङ) वायुयान बनाने में ऐलुमीनियम मिश्रधातु का उपयोग होता है।
(च) जल को ऐलुमीनियम पात्र में पूरी रात नहीं रखना चाहिए।
(छ) संचरण केबल बनाने में ऐलुमीनियम तार का प्रयोग होता है।

11.23 कार्बन से सिलिकॉन तक आयनीकरण एंथैल्पी में प्रघटनीय कमी होती है। क्यों?

11.24 Al की तुलना में Ga की कम परमाण्वीय त्रिज्या को आप कैसे समझाएँगे?

11.25 अपररूप क्या होता है? कार्बन के दो महत्त्वपूर्ण अपररूप हीरा तथा ग्रेफाइट की संरचना का चित्र बनाइए। इन दोनों अपररूपों के भौतिक गुणों पर संरचना का क्या प्रभाव पड़ता है?

11.26 (क) निम्नलिखित ऑक्साइड को उदासीन, क्षारीय तथा उभयधर्मी ऑक्साइड के रूप में वर्गीकृत कीजिए–
$CO, B_2O_3, SiO_2, CO_2, Al_2O_3, PbO_2, Tl_2O_3$
(ख) इनकी प्रकृति को दर्शाने वाली रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।

11.27 कुछ अभिक्रियाओं में थैलियम, ऐलुमीनियम से समानता दर्शाता है, जबकि अन्य में यह समूह–I के धातुओं से समानता दर्शाता है। इस तथ्य को कुछ प्रमाणों के द्वारा सिद्ध करें।

11.28 जब धातु X की क्रिया सोडियम हाइऑक्साइड के साथ की जाती है, तो श्वेत अवक्षेप (A) प्राप्त होता है, जो NaOH के आधिक्य में विलेय होकर विलेय संकुल (B) बनाता है। यौगिक (A) तनु HCl में घुलकर यौगिक (C) बनाता है। यौगिक (A) को अधिक गरम किए जाने पर यौगिक (D) बनता है, जो एक निष्कर्षित धातु के रूप में प्रयुक्त होता है। X, A, B, C तथा D को पहचानिए तथा इनकी पहचान के समर्थन में उपयुक्त समीकरण दीजिए।

11.29 निम्नलिखित से आप क्या समझते हैं?
(क) अक्रिय युग्म प्रभाव (ख) अपररूप (ग) शृंखलन

11.30 एक लवण X निम्नलिखित परिणाम देता है–
(क) इसका जलीय विलयन लिटमस के प्रति क्षारीय होता है।

(ख) तीव्र गरम किए जाने पर यह काँच के समान ठोस में स्वेदित हो जाता है।

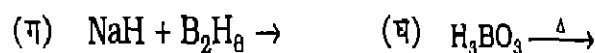
(ग) जब X के गरम विलयन में सांद्र H_2SO_4 मिलाया जाता है, तो एक अम्ल Z का श्वेत क्रिस्टल बनता है।

उपरोक्त अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए और X,Y तथा Z को पहचानिए।

11.31 संतुलित समीकरण दीजिए–

(क) $BF_3 + LiH \rightarrow$ (ख) $B_2H_6 + H_2O \rightarrow$

(ग) $NaH + B_2H_8 \rightarrow$ (घ) $H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta}$

(ङ) $Al + NaOH \rightarrow$ (च) $B_2H_6 + NH_3 \rightarrow$

11.32 CO तथा CO_2 प्रत्येक के संश्लेषण के लिए एक प्रयोगशाला तथा एक औद्योगिक विधि दीजिए।

11.33 बोरेक्स के जलीय विलयन की प्रकृति कौन सी होती है–

(क) उदासीन (ख) उभयधर्मी (ग) क्षारीय (घ) अम्लीय

11.34 बोरिक अम्ल के बहुलकीय होने का कारण –

(क) इसकी अम्लीय प्रकृति है। (ख) इसमें हाइड्रोजन बंधों की उपस्थित है।

(ग) इसकी एकक्षारीय प्रकृति है। (घ) इसकी ज्यामिति है।

11.35 डाइबोरेन में बोरॉन का संकरण कौन सा होता है–

(क) *sp* (ख) sp^2 (ग) sp^3 (घ) dsp^2

11.36 ऊष्मागतिकीय रूप से कार्बन का सर्वाधिक स्थायी रूप कौन सा है–

(क) हीरा (ख) ग्रेफाइट (ग) फुलरीन्स (घ) कोयला

11.37 निम्नलिखित में से समूह-14 के तत्त्वों के लिए कौन सा कथन सत्य है?

(क) +4 ऑक्सीकरण प्रदर्शित करते हैं।

(ख) +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं।

(ब) M^{2-} तथा M^{4+} आयन बनाते हैं।

(घ) M^{2+} तथा M^{4-} आयन बनाते हैं।

11.38 यदि सिलिकॉन-निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ $RSiCl_3$ है, तो बनने वाले उत्पाद की संरचना बताइए।

एकक 12

कार्बनिक रसायन : कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा तकनीकें
ORGANIC CHEMISTRY: SOME BASIC PRINCIPLES & TECHNIQUES

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप –

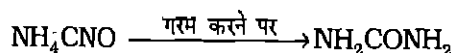
- कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा कार्बनिक अणुओं की आकृतियों को समझ सकेंगे;
- कार्बनिक अणुओं की संरचनाओं को विभिन्न प्रकार से लिख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण कर सकेंगे;
- नामांकरण की IUPAC पद्धति के अनुसार यौगिकों को नाम दे सकेंगे तथा उन नामों के आधार पर उनकी संरचना लिख सकेंगे;
- कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की धारणा को समझ सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों की संरचना तथा अभिक्रियाशीलता पर इलेक्ट्रॉन-विस्थापन के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे;
- कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकार को पहचान सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के शुद्धिकरण की तकनीकों को सीख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के गुणात्मक विश्लेषण में सम्मिलित रासायनिक अभिक्रियाओं को लिख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के मात्रात्मक विश्लेषण में सम्मिलित सिद्धांतों को समझ सकेंगे।

पिछले एकक में आपने सीखा कि कार्बन का एक अद्वितीय गुण होता है, जिसे **'श्रृंखलन'** (Catenation) कहते हैं। इस कारण यह अन्य कार्बन परमाणुओं के साथ सहसंयोजक आबंध बनाता है। यह अन्य तत्वों, जैसे–हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, फास्फोरस तथा हैलोजेनों के परमाणुओं के साथ भी सहसंयोजक आबंध बनाता है। इस प्रकार के यौगिकों का अध्ययन रसायन शास्त्र की एक अलग शाखा के अंतर्गत किया जाता है, जिसे **कार्बनिक रसायन** कहते हैं। इस एकक में कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा विश्लेषण-तकनीकें सम्मिलित हैं, जो कार्बनिक यौगिकों के विरचन तथा गुणों को समझने के लिए आवश्यक हैं।

12.1 सामान्य प्रस्तावना

पृथ्वी पर जीवन को बनाए रखने के लिए कार्बनिक यौगिक अनिवार्य हैं। इसके अंतर्गत जटिल अणु हैं, जैसे–आनुवांशिक सूचना वाले डीऑक्सी राइबोन्यूक्लीक अम्ल (डी.एन.ए.) तथा प्रोटीन, जो हमारे रक्त, माँसपेशी एवं त्वचा के आवश्यक यौगिक बनाते हैं। कार्बनिक रसायन कपड़ों, ईंधनों, बहुलकों, रंजकों, दवाओं आदि पदार्थों में होते हैं। इन यौगिकों के अनुप्रयोगों के ये कुछ महत्त्वपूर्ण क्षेत्र हैं।

कार्बनिक रसायन का विज्ञान लगभग 200 वर्ष पुराना है। सन् 1780 के आसपास रसायनज्ञों ने पादपों तथा जंतुओं से प्राप्त कार्बनिक यौगिकों एवं खनिज स्रोतों से विरचित अकार्बनिक यौगिकों के बीच विभेदन करना आरंभ कर दिया था। स्वीडिश वैज्ञानिक बर्जिलियस ने प्रतिपादित किया कि 'जैवशक्ति' (Vital force) कार्बनिक यौगिकों के निर्माण के लिए उत्तरदायी है, जब सन् 1828 में एफ. वोलर ने कार्बनिक यौगिक यूरिया का संश्लेषण अकार्बनिक यौगिक अमोनियम सायनेट से किया, तब यह धारणा निर्मूल सिद्ध हो गई।

$$NH_4CNO \xrightarrow{\text{गरम करने पर}} NH_2CONH_2$$

अमोनियम सायनेट   यूरिया

कोल्बे (सन् 1845) द्वारा ऐसिटिक अम्ल तथा बर्थलोट (सन् 1856) द्वारा मेथैन के नवीन संश्लेषण के परिणामस्वरूप दर्शाया गया कि कार्बनिक यौगिकों को अकार्बनिक स्रोतों से प्रयोगशाला में संश्लेषित किया जा सकता है।

सहसंयोजक आबंधन के इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत के विकास ने कार्बनिक रसायन को आधुनिक रूप दिया।

12.2 कार्बन की चतुर्संयोजकता : कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ

12.2.1 कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ

आण्विक संरचना की मौलिक अवधारणाओं का ज्ञान कार्बनिक यौगिकों के गुणों को समझने और उनकी प्रागुक्ति करने में सहायक होता है। संयोजकता सिद्धांत एवं आण्विक संरचना को आप एकक-4 में समझ चुके हैं। आप यह भी जानते हैं कि कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा इसके द्वारा सहसंयोजक आबंध-निर्माण को इलेक्ट्रॉनीय विन्यास तथा *s* और *p* कक्षकों के संकरण (Hybridisation) के आधार पर समझाया जा सकता है। आपको यह याद होगा कि मेथैन (CH_4), एथीन (C_2H_4) तथा एथाइन (C_2H_2) के समान अणुओं की आकृतियों को कार्बन परमाणुओं द्वारा निर्मित क्रमशः sp^3, sp^2 तथा sp संकर कक्षकों की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है।

संकरण किसी कार्बनिक यौगिक में आबंध लंबाई तथा आबंध एंथैल्पी (आबंध-सामर्थ्य) को प्रभावित करता है। *sp* संकरित कक्षक में *s* गुण अधिक होने के कारण यह नाभिक के समीप होता है। अतः *sp* संकरित कक्षक द्वारा निर्मित आबंध sp^3 संकरित कक्षक द्वारा निर्मित आबंध की अपेक्षा अधिक निकट तथा अधिक सामर्थ्यवान होता है। sp^2 संकरित कक्षक *sp* तथा sp^3 संकरित कक्षक के मध्यवर्ती होता है। अतः इससे बनने वाले आबंध की लंबाई तथा एंथैल्पी–दोनों के मध्यवर्ती होती हैं। संकरण का परिवर्तन कार्बन की विद्युत् ऋणात्मकता को प्रभावित करता है। कार्बन पर स्थित संकरित कक्षक की *s* प्रकृति बढ़ने पर उसकी विद्युत् ऋणात्मकता में वृद्धि हो जाती है। अतः *sp* संकरित कक्षक (जिसमें *s*-प्रकृति 50% है) sp^2 तथा sp^3 संकरित कक्षकों की अपेक्षा अधिक विद्युत् ऋणात्मक होते हैं। संकरित कक्षकों की अपेक्षित विद्युत् ऋणात्मकता का प्रभाव कार्बनिक यौगिकों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों पर भी पड़ता है, जिनका वर्णन आगामी एककों में किया गया है।

12.1.2 π आबंधों के कुछ अभिलक्षण

π (पाइ) आबंध के निर्माण में दो निकटवर्ती परमाणुओं के *p* कक्षकों का समानांतर अभिविन्यास समुचित पार्श्व अतिव्यापन के लिए आवश्यक है। अतः $CH_2=CH_2$ अणु में सभी परमाणु एक ही तल में होने चाहिए। इस अणु के प्रत्येक कार्बन पर उपस्थित *p*- कक्षक समानांतर तथा अणु के तल के लंबवत होते हैं। एक CH_2 को दूसरे के सापेक्ष में घुमाने पर *p*- कक्षकों के अधिकतम अतिव्यापन में बाधा उत्पन्न होती है। फलतः (C=C) कार्बन-कार्बन द्विआबंध के चारों ओर घूर्णन प्रतिबंधित हो जाता है। π आबंध का इलेक्ट्रॉन आवेशअभ्र आबंधित परमाणुओं के तल के ऊपर एवं नीचे स्थित होता है। सामान्यतः π आबंध बहुआबंधयुक्त यौगिकों में मुख्य सक्रिय केंद्र उपलब्ध कराते हैं। यह आक्रामक अभिकर्मकों के लिए इलेक्ट्रॉनों को आसानी से उपलब्ध कराता है।

उदाहरण 12.1

निम्नलिखित अणुओं में से प्रत्येक में कितने σ तथा π आबंध हैं?

(क) $H-C\equiv C-\overset{H}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3$

(ख) $CH_2=C=CH\ CH_3$

हल

(क) σ C-C: 4; σ C-H: 6; π C = C:1; πC ≡ C:2

(ख) σ C-C:3; σ C-H: 6; π C = C;2

उदाहरण 12.2

निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन की संकरण अवस्था क्या है?

(क) CH_3Cl, (ख) $(CH_3)_2CO$, (ग) CH_3CN, (घ) $HCONH_2$, (ङ) $CH_3\ CH=CHCN$

हल

(क) sp^3, (ख) sp^3, sp^2, (ग) sp^3, sp, (घ) sp^2, (ङ) sp^3, sp^2, sp^2, sp

उदाहरण 12.3

निम्नलिखित यौगिकों में कार्बन की संकरण अवस्था एवं अणुओं की आकृतियाँ क्या हैं?

(क) $H_2C=O$, (ख) CH_3F, (ग) $HC\equiv N$

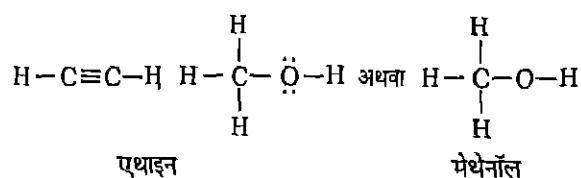
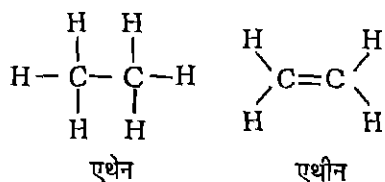
हल

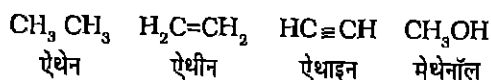
(क) sp^2 संकरित कार्बन, त्रिकोणीय समतल; (ख) sp^3 संकरित कार्बन, चतुष्फलकीय; (ग) sp^3 संकरित कार्बन, रैखीय।

12.3 कार्बनिक यौगिक का संरचनात्मक निरूपण

12.3.1 पूर्ण संघनित तथा आबंध-रेखा संरचनात्मक सूत्र

कार्बनिक यौगिकों के संरचनात्मक सूत्र लिखने की कई विधियाँ हैं। इनमें कुछ विधियाँ लूइस-संरचना अथवा बिंदु-संरचना, लघु आबंध संरचना (Dash structure), संघनित संरचना (Condensed structure) तथा आबंध रेखा संरचना है। लघु रेखा (–) द्वारा इलेक्ट्रॉन-युग्म सहसंयोजक आबंध को दर्शाकर लूइस संरचना सरल की जा सकती है। आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉनों पर ऐसे संरचनात्मक सूत्र केंद्रित होते हैं। एकल आबंध, द्विआबंध तथा त्रिआबंध को क्रमशः एक लघु रेखा (–), द्विलघु रेखा (=) तथा त्रिलघु रेखा (≡) द्वारा दर्शाया जाता है। विषम परमाणुओं (जैसे–ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन आदि) पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन–युग्म को दो बिंदुओं (..) द्वारा दर्शाया जाता है, परंतु कभी-कभी ऐसा नहीं भी होता है। अतः एथेन (C_2H_6), एथीन (C_2H_4), एथाइन (C_2H_2) तथा मेथेनॉल (CH_3OH) के संरचनात्मक सूत्रों को निम्नलिखित प्रणाली द्वारा निरूपित किया जाता है। ऐसे संरचनात्मक निरूपणों को 'पूर्ण संरचनात्मक सूत्र' (Complete structure formula) कहा जाता है।

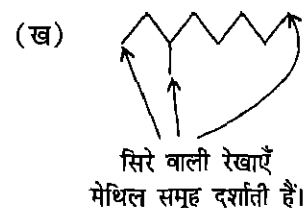
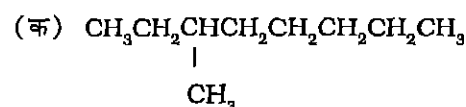
```
    H   H            H         H
    |   |             \       /
H — C — C — H          C = C
    |   |             /       \
    H   H            H         H
     एथेन               एथीन

                    H                     H
                    |     ..              |
H—C≡C—H        H — C — O — H  अथवा  H — C — O — H
                    |     ..              |
                    H                     H
  एथाइन                          मेथेनॉल
```

इन संरचना–सूत्रों को कुछ या सारे सहसंयोजक आबंधों को हटाकर तथा एक परमाणु से जुड़े समान समूह को कोष्ठक में लिखकर उनकी संख्या को पादांक में प्रदर्शित कर, संक्षिप्त किया जा सकता है। इन संक्षिप्त सूत्रों को 'संघनित संरचनात्मक सूत्र' (Condenstructural formula) कहते हैं। अतः एथेन, एथीन, एथाइन तथा मेथेनॉल को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

CH_3CH_3	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$	CH_3OH
ऐथेन	ऐथीन	ऐथाइन	मेथेनॉल

इस प्रकार, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ को और भी संघनित रूप $CH_3(CH_2)_6CH_3$ द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसे और सरल बनाने के लिए कार्बनिक रसायनज्ञों ने संरचनाओं को निरूपित करने हेतु केवल रेखाओं का उपयोग किया। इसे **आबंध-रेखा संरचनात्मक सूत्र** (bond-line structural) में कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं को नहीं लिखा जाता, बल्कि कार्बन-कार्बन आबंधों को टेढ़ी-मेढ़ी (जिग-जैग) रेखाओं द्वारा दर्शाया जाता है। केवल ऑक्सीजन, क्लोरीन, नाइट्रोजन इत्यादि परमाणुओं को विशेष रूप से लिखा जाता है। सिरे पर स्थित रेखा मेथिल (—CH_3) समूह इंगित करती है (जब तक किसी क्रियात्मक समूह द्वारा नहीं दर्शाया गया हो)। आंतरिक रेखाएँ उन कार्बन परमाणुओं को इंगित करती हैं, जो अपनी संयोजकता को पूर्ण करने के लिए आवश्यक हाइड्रोजन से आबंधित होते हैं। जैसे–

(i) 3-मेथिलऑक्टेन को निम्नलिखित रूपों में दर्शाया जा सकता है–

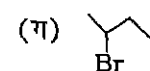
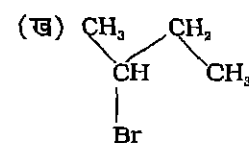
(क)
```
CH3CH2CHCH2CH2CH2CH2CH3
        |
        CH3
```

(ख) [आबंध-रेखा संरचना]

सिरे वाली रेखाएँ मेथिल समूह दर्शाती हैं।

(ii) 3–ब्रोमोब्यूटेन को दर्शाने के विभिन्न तरीके :

(क) $CH_3CH\,BrCH_2CH_3$

(ख)
```
CH3    CH2
   \  /    \
   CH       CH3
   |
   Br
```

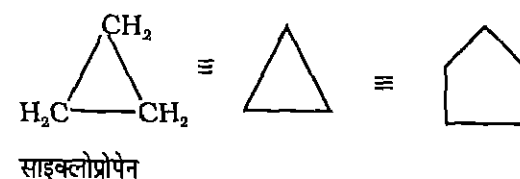
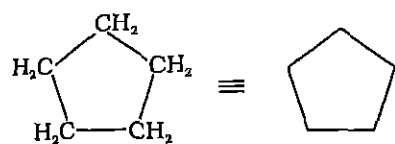
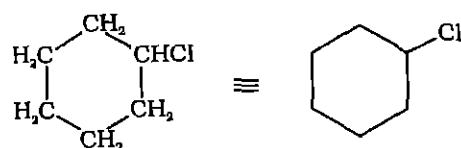
(ग) [आबंध-रेखा संरचना, Br]

चक्रीय यौगिकों में आबंध-रेखा सूत्रों को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

```
      CH2
     /   \        ≡   △   ≡   ⬠
  H2C —— CH2
```

साइक्लोप्रोपेन

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C - CH_2 \end{array} \equiv \text{(pentagon)}$$

साइक्लोपेंटेन

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CHCl \\ H_2C \quad CH_2 \\ CH_2 \end{array} \equiv \text{(hexagon–Cl)}$$

क्लोरोसाइक्लोहेक्सेन

उदाहरण 12.4

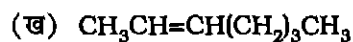
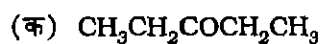
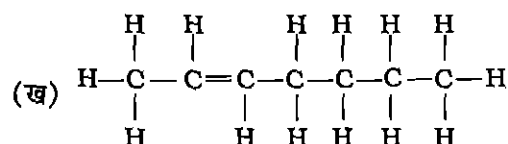
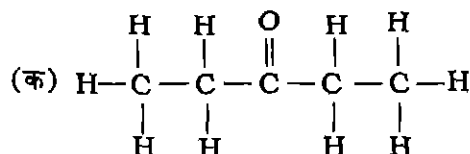
निम्नलिखित संघनित सूत्रों को पूर्ण संरचनात्मक सूत्रों में लिखिए–

(क) $CH_3CH_2COCH_2CH_3$

(ख) $CH_3CH{=}CH(CH_2)_3CH_3$

हल

(क)
$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & O & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \| & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & & & | & & | & & \\ & & H & & H & & & & H & & H & & \end{array}$$

(ख)
$$\begin{array}{ccccccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & = & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & & & H & & H & & H & & H & & H & & \end{array}$$

उदाहरण 12.5

निम्नलिखित यौगिकों का संरचना–सूत्र संघनित रूप में लिखिए तथा उनका आबंध-रेखा सूत्र भी दीजिए–

(क) $HOCH_2\ CH_2CH_2CH\ (CH_3)\ CH\ (CH_3)\ CH_3$

(ख)
$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ N{\equiv}C - CH - C{\equiv}N \end{array}$$

हल

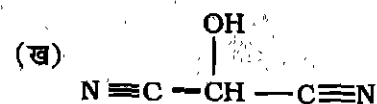
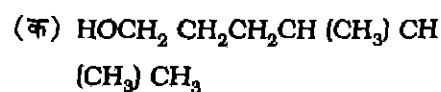
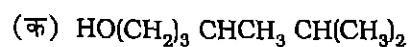
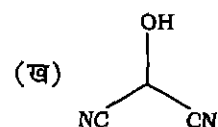
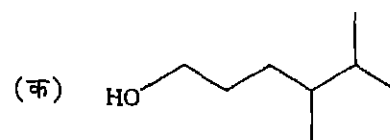
संघनित सूत्रः

(क) $HO(CH_2)_3\ CHCH_3\ CH(CH_3)_2$

(ख) $HOCH(CN)_2$

आबंध रेखा सूत्र

(क) HO (bond-line structure)

(ख) OH, NC, CN (bond-line structure)

उदाहरण 12.6

निम्नलिखित आबंध रेखा-सूत्रों को विस्तारित रूप में कार्बन तथा हाइड्रोजन सहित सभी परमाणुओं को दर्शाते हुए लिखिए–

(क) (bond-line structure)

(ख) (bond-line structure)

(ग) OH (bond-line structure)

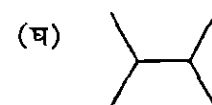
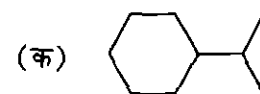
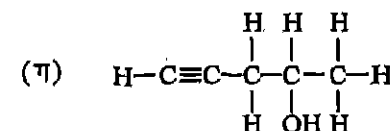
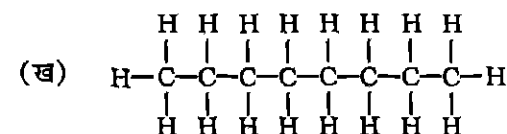
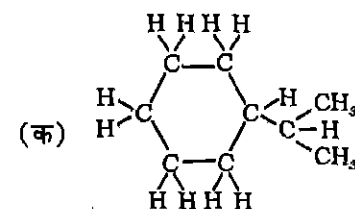
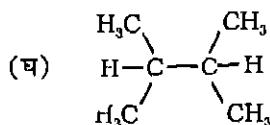
(घ) (bond-line structure)

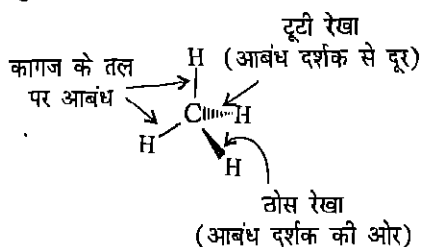
हल

(क) H H H H, C—C, H, H, C, C, H, CH_3, C—H, CH_3, C—C, H H H H

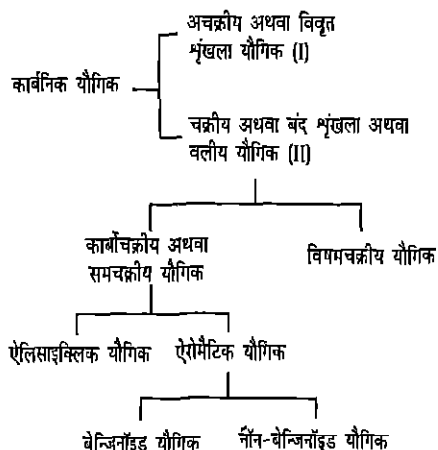
(ख)
$$\begin{array}{c} H\ H\ H\ H\ H\ H\ H\ H \\ H-C-C-C-C-C-C-C-C-H \\ H\ H\ H\ H\ H\ H\ H\ H \end{array}$$

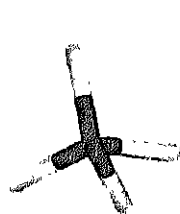
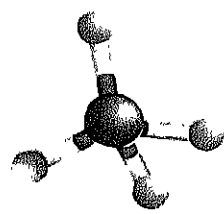
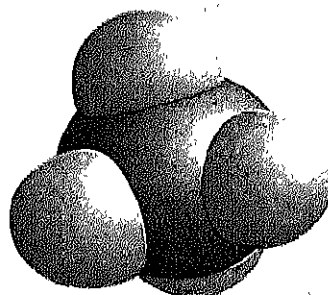
(ग)
$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad H\ \ H\ \ H \\ H-C{\equiv}C-C-C-C-H \\ \quad\quad\quad H\ OH\ H \end{array}$$

(घ)
$$\begin{array}{ccc} H_3C & & CH_3 \\ & H-C-C-H & \\ H_3C & & CH_3 \end{array}$$

12.3.2 कार्बनिक यौगिकों का त्रिविमी सूत्र

कागज पर कार्बनिक यौगिकों के त्रिविमी (3D) सूत्र में कुछ पद्धतियों का प्रयोग किया जाता है। उदाहरणार्थ–द्विविमी संरचना को त्रिविमी संरचना में देखने के लिए ठोस तथा डैश वेज सूत्र का उपयोग किया जाता है। इन सूत्रों में ठोस वेज उस आबंध को दर्शाता है, जो कागज के तल से दर्शक की ओर प्रक्षेपी है और डैश वेज विपरीत दिशा में, अर्थात् दर्शक के दूर जाने वाले आबंध को दर्शाता है। कागज के तल में स्थित आबंध को साधारण रेखा (–) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। चित्र 12.1 में मेथैन अणु का त्रिविमी सूत्र दर्शाया गया है।

चित्र 12.1 CH_4 के वेज तथा डैश सूत्र प्रदर्शन

12.4 कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण

कार्बनिक यौगिकों की वर्तमान बड़ी संख्या और बढ़ती हुई संख्या के कारण इन्हें संरचनाओं के आधार पर वर्गीकृत करना आवश्यक हो गया है। कार्बनिक यौगिकों को मोटे तौर पर इस प्रकार वर्गीकृत किया गया है–

आण्विक मॉडल

कार्बनिक अणुओं की त्रिविमी आकृति आण्विक मॉडलों की सहायता से भली-भाँति समझी जा सकती है। लकड़ी या प्लास्टिक या धातु के बने ये मॉडल बाज़ार में उपलब्ध होते है। सामान्यत: तीन प्रकार के आण्विक मॉडलों का उपयोग किया जाता है– (1) फ्रेमवर्क, अर्थात् ढाँचागत मॉडल, (2) बॉल तथा स्टिक, अर्थात् गेंद और छड़ी मॉडल तथा (3) स्पेस फिलिंग, अर्थात् स्थानीय पूरक मॉडल। फ्रेमवर्क मॉडल अणु में केवल आबंधों को दर्शाता है। इसमें परमाणु नहीं दिखाए जाते। यह मॉडल अणु के परमाणुओं के आकार की अनदेखी करते हुए आबंधों का प्रारूप दर्शाता है। बॉल तथा स्टिक मॉडल में आबंध तथा परमाणु–दोनों को दर्शाया जाता है। बॉल परमाणु को दर्शाते हैं, जबकि स्टिक आबंध को दर्शाती है। असंतृप्त अणुओं (जैसे C=C) को दर्शाने के लिए स्टिक के स्थान पर स्प्रिंग प्रयुक्त की जाती है। स्पेस-फिलिंग मॉडल में प्रत्येक परमाणु का आपेक्षिक आकार प्रदर्शित किया जाता है, जो उसकी वांडरवाल्स त्रिज्या पर आधारित होता है। इस मॉडल में आबंध नहीं दर्शाए जाते हैं। यह अणु में प्रत्येक परमाणु द्वारा घेरे गए आयतन को प्रदर्शित करता है। इन मॉडलों के अतिरिक्त आण्विक मॉडल के लिए कंप्यूटर ग्राफिक्स का उपयोग किया जा सकता है।

चित्र 12.2

I अचक्रीय अथवा विवृत शृंखला यौगिक

इन यौगिकों को **ऐलिफेटिक** (वसीय यौगिक) भी कहा जाता है, जिनमें सीधा या शाखित शृंखला यौगिक होते हैं। जैसे–

$$CH_3CH_3$$

एथेन

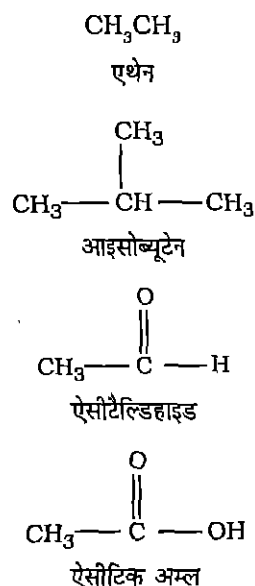
$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-CH_3$$

आइसोब्यूटेन

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

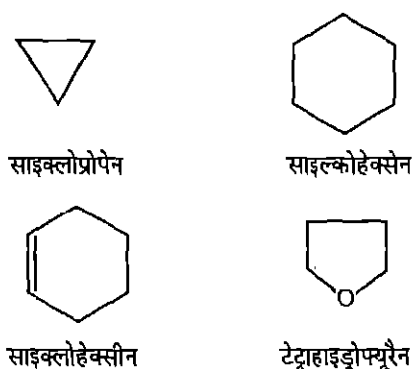
ऐसीटैल्डिहाइड

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

ऐसीटिक अम्ल

II ऐलिसाइक्लिक यौगिक या बंद शृंखला या वलय यौगिक

ऐलिसाइक्लिक (ऐलिफेटिक चक्रीय) यौगिकों में कार्बन परमाणु जुड़कर एक समचक्रीय (Homocyclic) वलय बनाते हैं। कभी कभी वलय में कार्बन परमाणु के अलावा अन्य परमाणु जुड़कर विषमचक्रीय वलय बनाते हैं। इस प्रकार के यौगिकों के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं–

साइक्लोप्रोपेन साइल्कोहेक्सेन

साइक्लोहेक्सीन टेट्राहाइड्रोफ्यूरैन

ये एलिफेटिक यौगिकों के समान कुछ गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं।

ऐरोमैटिक यौगिक

ऐरोमैटिक यौगिक एक विशेष प्रकार के यौगिक हैं, जिनके विषय में आप एकक 13 में विस्तार से अध्ययन करेंगे। इनमें बेंज़ीन तथा अन्य संबंधित चक्रीय यौगिक (बेन्ज़िनॉइड) सम्मिलित हैं। ऐलिसाइक्लिक यौगिक के समान ऐरोमैटिक यौगिकों की वलय में विषम परमाणु हो सकते हैं। ऐसे यौगिकों को 'विषमचक्रीय ऐरोमैटिक यौगिक' कहा जाता है। इन यौगिकों के कुछ उदाहरण ये हैं–

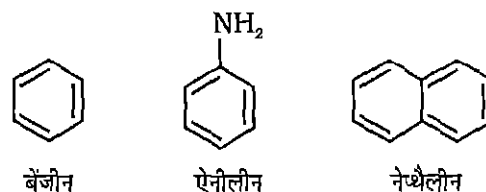
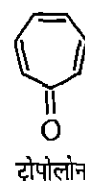
बेन्ज़िनॉइड ऐरोमैटिक यौगिक

बेंज़ीन ऐनीलीन नेप्थैलीन

अबेन्ज़िनॉइड यौगिक

ट्रोपोलोन

विषमचक्रीय ऐरौमेटिक यौगिक

फ्यूरैन थायोफीन पिरीडीन

कार्बनिक यौगिकों को क्रियात्मक समूहों के आधार पर सजातीय श्रेणियों (Honologous series) में वर्गीकृत किया जाता है।

क्रियात्मक समूह

किसी कार्बनिक यौगिक में विशिष्ट प्रकार से जुड़ा परमाणु या परमाणुओं का समूह, जो कार्बनिक यौगिकों में अभिलाक्षणिक रासायनिक गुणों के लिए उत्तरदायी होता है, **क्रियात्मक समूह** (Functional Group) कहलाता है। उदाहरणार्थ– हाइड्रॉक्सिल समूह (- OH) ऐल्डिहाइड समूह (- CHO) कार्बोक्सिलिक अम्ल-समूह (- COOH) आदि।

सजातीय श्रेणियाँ

कार्बनिक यौगिकों के समूह अथवा ऐसी श्रेणी, जिसमें एक विशिष्ट क्रियात्मक समूह हो, **सजातीय श्रेणी** बनाते हैं। इसके सदस्यों को 'सजात' (Homologous) कहते हैं। सजातीय श्रेणी के सदस्यों को एक सामान्य सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसके क्रमागत सदस्यों के अणुसूत्रों में मध्य - CH_2 इकाई का अंतर होता है। कार्बनिक यौगिकों की कई सजातीय श्रेणियाँ

हैं। इनमें से कुछ हैं–ऐल्केन, ऐल्कीन, ऐल्काइन, ऐल्किल हैलाइड, ऐल्केनॉल, ऐल्कनैल, ऐल्केनोन, ऐल्केनॉइक अम्ल, ऐमीन इत्यादि।

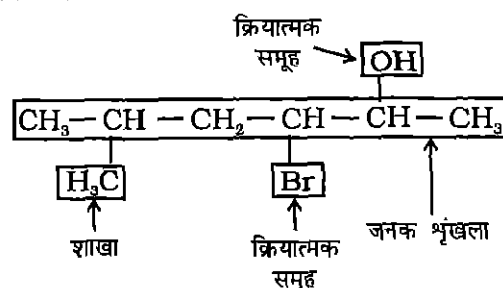
12.5 कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति

कार्बनिक रसायन लाखों कार्बनिक यौगिकों से संबंधित है। उनकी स्पष्ट पहचान के लिए यौगिकों के नामांकन की एक सुव्यवस्थित विधि विकसित की गई है, जिसे **आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC Internatinal Union of Pure And Applied Chemistry)** विधि कहते हैं। इस सुव्यवस्थित नामांकन प्रणाली में यौगिकों के नाम को उसकी संरचना से सहसंबंधित किया गया है, जिससे पढ़ने या सुनने वाला व्यक्ति यौगिक के नाम के आधार पर उसकी संरचना उत्पन्न कर सके।

आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति से पूर्व कार्बनिक यौगिकों का नाम उनके स्रोत अथवा किसी गुण के आधार पर दिया जाता था। उदाहरणार्थ– सिट्रिक अम्ल का नाम उसके सिट्रस फलों में पाए जाने के कारण दिया गया है। लाल चींटी में पाए जाने वाले अम्ल का नाम 'फॉर्मिक अम्ल' दिया गया है, क्योंकि चींटी के लिए लैटिन शब्द 'फार्मिका' (Formica) है। यह नाम पारंपरिक है। ये रूढ़ (trivial) अथवा सामान्य (Common) नाम कहलाते हैं। वर्तमान समय में भी कुछ यौगिकों को सामान्य नाम दिए जाते हैं। उदाहरणार्थ– कुछ वर्ष पूर्व प्राप्त कार्बन के एक नवीन रूप C_{60} गुच्छे (क्लस्टर) का नाम 'बकमिंस्टर फुलेरीन' (Buckminster fullerene) रखा गया, क्योंकि इसकी आकृति अल्पांतरी गुंबदों (Geodesic Domes) से मिलती-जुलती है। प्रसिद्ध अमेरिकी वास्तुशिल्पी आर. बुकमिंस्टर फुलेर (R. Buckminster fuller) ने इन्हें लोकप्रिय बनाया था। कुछ यौगिकों के संबंध में आई.यू.पी.ए.सी. नाम अधिक लंबे अथवा जटिल होते हैं। इस कारण भी उनका सामान्य नाम रखना आवश्यक हो जाता है। कुछ कार्बनिक यौगिकों के सामान्य नाम सारणी 12.1 में दिए गए हैं।

12.5.1 आई.यू.पी.ए.सी. नामकरण

किसी कार्बनिक यौगिक को सुव्यवस्थित नाम देने के लिए मूल हाइड्रोकार्बन तथा उससे जुड़े क्रियात्मक समूहों की पहचान करनी होती है। नीचे दिए गए उदाहरण को देखिए।

जनक हाइड्रोकार्बन के नाम में उपयुक्त पूर्वलग्न, अंतर्लग्न तथा अनुलग्न को संयुक्त करके वास्तविक यौगिक का नाम प्राप्त किया जा सकता है। केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन युक्त यौगिक **'हाइड्रोकार्बन'** कहलाते हैं। कार्बन-कार्बन एकल आबंधवाले हाइड्रोकार्बन को 'संतृप्त हाइड्रोकार्बन' कहते हैं। ऐसे यौगिकों की सजातीय श्रेणी के सुव्यवस्थित IUPAC नाम को ऐल्केन (alkane) कहते हैं। इनका पूर्व नाम 'पैराफिन' (लैटिन : लिटिल, ऐफिनिटी, अर्थात् कम क्रियाशील) था। असंतृप्त हाइड्रोकार्बन में कम से कम एक कार्बन-कार्बन द्विआबंध या त्रिआबंध होता है।

12.5.2 ऐल्केनों की IUPAC नामपद्धति

सीधी शृंखलायुक्त हाइड्रोकार्बन : मेथैन और ब्यूटेन के अतिरिक्त शेष यौगिकों के नाम सीधी शृंखला-संरचना पर आधारित है, जिनके पश्चलग्न में 'ऐन' (ane) तथा इससे पूर्व शृंखला में उपस्थित कार्बन परमाणु की संख्या से संगित किया जाता है। कुछ संतृप्त सीधी शृंखला हाइड्रोकार्बनों के IUPAC

सारणी 12.1 कुछ कार्बनिक यौगिकों के सामान्य अथवा रूढ़ नाम

यौगिक	सामान्य नाम	यौगिक	सामान्य नाम
CH_4	मेथैन	$CHCl_3$	क्लोरोफार्म
$H_3CCH_2CH_2CH_3$	n–ब्यूटेन	CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल
$(H_3C)_2\ CH\ CH_3$	आइसोब्यूटेन	C_6H_6	बेंज़ीन
$(H_3C)_4C$	निओपेन्टेन	$C_6H_5OCH_3$	ऐनीसॉल
$H_3CCH_2CH_2OH$	n–प्रोपिल ऐल्कोहॉल	$C_6H_5NH_2$	ऐनिलीन
HCHO	फार्मेल्डिहाइड	$C_6H_5COCH_3$	ऐसीटोफीनोन
$(H_3C)_2\ CO$	ऐसीटोन	$CH_3OCH_2CH_3$	एथिल मेथिल ईथर

नाम सारणी 12.2 में दिए गए हैं। इस सारणी में दिए गए ऐल्केनों के दो क्रमागत सदस्यों के मध्य केवल CH_2 समूह का अंतर है। ये ऐल्केन श्रेणी के सजात (Homologues) हैं।

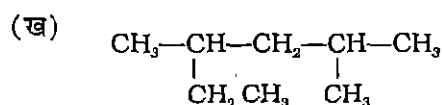
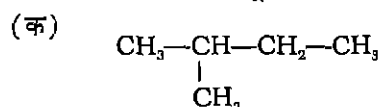
सारणी 12.2

नाम	अणुसूत्र	नाम	अणुसूत्र
मेथैन	CH_4	हेप्टेन	C_7H_{16}
एथेन	C_2H_6	ओक्टेन	C_8H_{18}
प्रोपेन	C_3H_8	नोनेन	C_9H_{20}
ब्यूटेन	C_4H_{10}	डीकेन	$C_{10}H_{22}$
पेन्टेन	C_5H_{12}	आईकोसेन	$C_{20}H_{42}$
हेक्सेन	C_6H_{14}	ट्राईकोन्टेन	$C_{30}H_{62}$

शाखित शृंखलायुक्त हाइड्रोकार्बन

शाखित शृंखला (Branced Chain) से युक्त यौगिकों में कार्बन परमाणुओं की छोटी शृंखलाएँ जनक के शृंखला एक या कई कार्बनों के साथ जुड़ी रहती हैं। ये छोटी कार्बन-शृंखला (शाखाएँ) 'एल्काइल समूह' कहलाती हैं। उदाहरणार्थ–

(क) $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$

(ख) $CH_3—CH(CH_2CH_3)—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$

ऐसे यौगिक का नाम देने के लिए ऐल्किल समूह का नाम पूर्वलग्न के रूप में जनक ऐल्केन के नाम के साथ संयुक्त कर देते हैं। संतृप्त हाइड्रोकार्बन के कार्बन से एक हाइड्रोजन परमाणु हटाने पर ऐल्किल समूह प्राप्त होता है। इस प्रकार CH_4 से $-CH_3$ प्राप्त होता है। इसे 'मेथिल समूह' कहा जाता है। ऐल्किल समूह का नाम प्राप्त करने के लिए संबंधित ऐल्केन के नाम से ऐन (ane) को (इल) (yl) द्वारा विस्थापित करते हैं। कुछ ऐल्किल समूहों के नाम सारणी 12.3 में दिए गए हैं।

सारणी 12.3 कुछ ऐल्किल समूह

ऐल्केन		ऐल्किल-समूह	
अणुसूत्र	ऐल्केन का नाम	संरचना-सूत्र	ऐल्किल समूह का नाम
CH_4	मेथिल	$-CH_3$	मेथैन
C_2H_6	एथिल	$-CH_2CH_3$	एथेन
C_3H_8	प्रोपिल	$-CH_2CH_2CH_3$	प्रोपेन
C_4H_{10}	ब्यूटिल	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	ब्यूटेन
$C_{10}H_{22}$	डेकिल	$-CH_2(CH_2)_8CH_3$	डेकेन

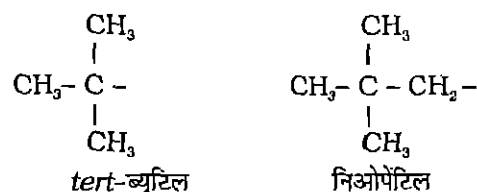
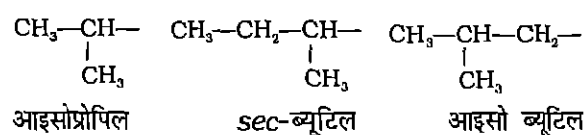
कुछ ऐल्किल समूहों के नाम लघु रूप में भी लिखे जाते हैं। जैसे– मेथिल को Me, एथिल को Et, प्रोपिल को Pr तथा ब्यूटिल को Bu लिखते हैं। ऐल्किल समूह शाखित भी होती है, जैसा नीचे दिखाया गया है। साधारण शाखित समूहों के विशिष्ट रूढ़ नाम होते हैं। उदाहरणार्थ– ब्यूटिल समूहों के नाम द्वितीयक (*sec*)-ब्यूटिल, आइसोब्यूटिल तथा तृतीयक(*tert*)-ब्यूटिल हैं। $—CH_2C(CH_3)_3$ संरचना के लिए 'नियोपेंटिल समूह' नाम का प्रयुक्त किया जाता है।

$CH_3—CH(CH_3)—$ आइसोप्रोपिल

$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—$ *sec*-ब्यूटिल

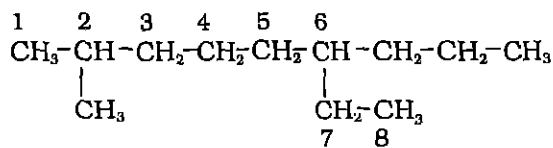
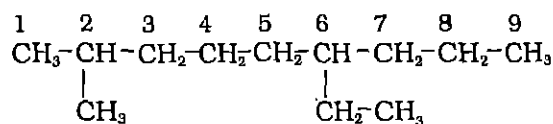
$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—$ आइसो ब्यूटिल

$CH_3-C(CH_3)_2-$ *tert*-ब्यूटिल

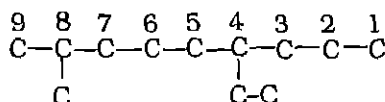
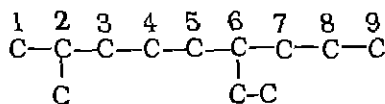
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-$ निओपेंटिल

शाखित शृंखला ऐल्केनों का नामकरण

हमें शाखित शृंखला वाले ऐल्केन बड़ी संख्या में मिलते हैं। उनके नामकरण के नियम निम्नलिखित हैं–

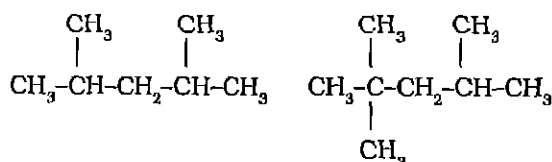
1. सर्वप्रथम अणु में दीर्घतम कार्बन शृंखला का चयन किया जाता है। अग्रलिखित उदाहरण (I) में दीर्घतम शृंखला में नौ कार्बन हैं। यही जनक शृंखला (Parent Chain) है। संरचना II में प्रदर्शित जनक शृंखला का चयन सही नहीं है, क्योंकि इसमें केवल आठ ही कार्बन हैं।

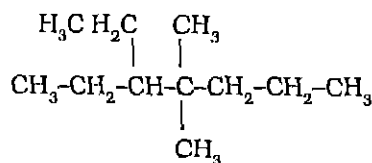
```
1    2     3     4     5    6     7     8     9
CH3-CH-CH2-CH2-CH2-CH-CH2-CH2-CH3
    |                 |
    CH3               CH2-CH3
                I

1    2     3     4     5    6
CH3-CH-CH2-CH2-CH2-CH-CH2-CH2-CH3
    |                 |
    CH3               CH2-CH3
                      7    8
                II
```

2. जनक ऐल्केन को पहचानने के लिए जनक शृंखला के कार्बन परमाणुओं का अंकन किया जाता है तथा हाइड्रोजन परमाणु को प्रतिस्थापित करने वाले ऐल्किल समूह के कारण शाखित होनेवाले कार्बन परमाणु के स्थान का पता लगाया जाता है। क्रमांकन उस छोर से प्रारंभ करते हैं,

जिससे शाखित कार्बन परमाणुओं को लघुतम अंक मिले। अत: उपर्युक्त उदाहरण में क्रमांकन बाईं से दाईं ओर होना चाहिए (कार्बन 2 और 6 पर शाखन), न कि दाईं से बाईं ओर (जब शाखित कार्बन परमाणुओं को 4 और 8 संख्या मिलेंगी)।

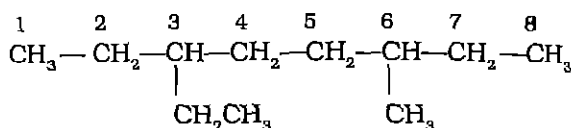
```
1 2 3 4 5 6 7 8 9
C—C—C—C—C—C—C—C—C
  |       |
  C       C-C

9 8 7 6 5 4 3 2 1
C—C—C—C—C—C—C—C—C
  |       |
  C       C-C
```

3. मूल ऐल्केन के नाम में शाखा के रूप में ऐल्किल समूहों के नाम पूर्वलग्न के रूप में संयुक्त करते हैं और प्रतिस्थापी समूहों की स्थिति को उचित संख्या द्वारा दर्शाते हैं। भिन्न ऐल्किल-समूहों के नामों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है। अत: उपर्युक्त यौगिक का नाम 6-एथिल-2-मेथिलनोनेन होगा। (ध्यान देने योग्य बात यह है कि समूह तथा संख्या के मध्य संयोजक-रेखा (Hyphen) तथा मेथिल और नोनेन को साथ मिलाकर लिखा जाता है।)

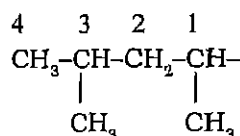
4. यदि दो या दो से अधिक समान प्रतिस्थापी समूह हों, तो उनकी संख्याओं के मध्य अल्पविराम (,) लगाया जाता है। समान प्रतिस्थापी समूहों के नाम को दुबारा न लिखकर उचित पूर्वलग्न, जैसे– डाइ (2 के लिए), ट्राइ (3 के लिए), टेट्रा (4 के लिए), पेंटा (5 के लिए), हेक्सा (6 के लिए) आदि प्रयुक्त करते हैं, परंतु नाम लिखते समय प्रतिस्थापी समूहों के नामों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखते हैं। निम्नलिखित उदाहरण इन नियमों को स्पष्ट करते हैं–

```
   CH3      CH3                 CH3    CH3
   |        |                   |      |
CH3-CH-CH2-CH-CH3          CH3-C-CH2-CH-CH3
                                |
                                CH3
```

2, 4-डाइमेथिलपेन्टेन   2, 2, 4-ट्राइमेथिलपेन्टेन

```
        H3C H2C  CH3
             |   |
CH3-CH2-CH-C-CH2-CH2-CH3
             |
             CH3
```

3-एथिल-4, 4-डाइमेथिलहेप्टेन

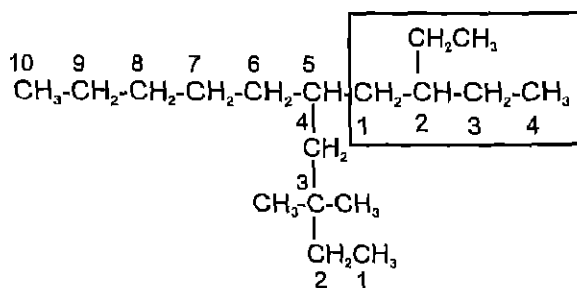
5. यदि दो प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ तुल्य हों, तो अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में पहले आनेवाले अक्षर को लघु अंक दिया जाता है। अत: निम्नलिखित यौगिक का सही नाम 3-एथिल-6-मेथिलऑक्टेन है, न कि 6-एथिल-3-मेथिलऑक्टेन।

```
1     2     3   4     5     6   7     8
CH3—CH2—CH—CH2—CH2—CH—CH2—CH3
            |               |
            CH2CH3          CH3
```

6. शाखित ऐल्किल समूह का नाम उपर्युक्त नियमों की सहायता से प्राप्त किया जा सकता है, परंतु शाखित शृंखला का कार्बन परमाणु, जो जनक शृंखला से बंधित होता है, को इस उदाहरण की तरह संख्या 1 दी जाती है।

```
4   3   2   1
CH3-CH-CH2-CH-
    |      |
    CH3    CH3
```

1, 3-डाइमेथिलब्यूटिल

ऐसे शाखित शृंखला समूह के नाम को कोष्ठक में लिखा जाता है। प्रतिस्थापी समूहों के रूढ़ नाम वर्णमाला-क्रम में लिखते समय **आइसो (iso) और निओ (neo) पूर्वलग्नों को मूल ऐल्किल समूह के नाम का भाग माना जाता है। परंतु द्वितीयक (sec-) तथा तृतीयक (tert-) पूर्वलग्नों को मूल ऐल्किल समूह के नाम का भाग नहीं माना जाता।** आइसो और अन्य संबंधित पूर्वलग्नों का उपयोग आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति में भी किया जाता है, लेकिन तभी तक, जब तक ये और आगे शाखित न हों। बहुप्रतिस्थापित यौगिकों में निम्नलिखित नियमों को आप याद रखें–

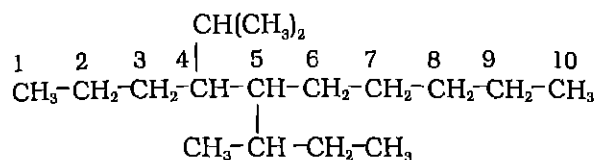
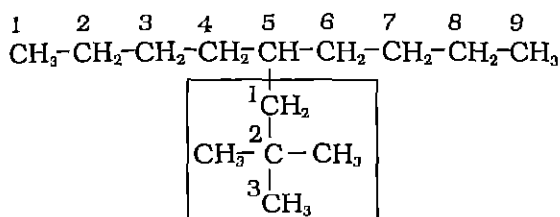
- यदि समान संख्या की दो शृंखलाएँ हों, तो अधिक पार्श्व शृंखलाओं वाली शृंखला का चयन करना चाहिए।
- शृंखला के चयन के बाद क्रमांकन उस छोर से आरंभ करना चाहिए, जिस छोर से प्रतिस्थापी समीप हो।

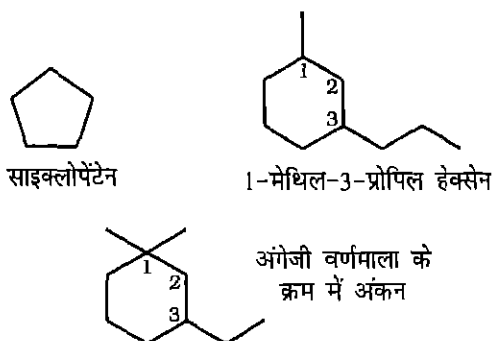
```
                                    +------------------+
                                    |    CH2CH3        |
10   9   8   7   6   5              |    |             |
CH3-CH2-CH2-CH2-CH2-CH|CH2-CH-CH2-CH3  |
                     4|             | 1   2   3   4    |
                     CH2            +------------------+
                     3|
                  CH3-C-CH3
                      |
                      CH2CH3
                      2  1
```

उपर्युक्त यौगिक का नाम 5–(2–एथिलब्यूटिल)–3, 3–डाइमेथिलडेकेन हैं,

न कि 5–(2,2–डाइमेथिलब्यूटिल)– 3–ऐथिलडेकेन

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH(CH_3)_2 \\ 1\quad 2\quad 3\quad 4|\quad 5\quad 6\quad 7\quad 8\quad 9\quad 10 \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_3-CH-CH_2-CH_3 \end{array}$$

5-sec-ब्यूटिल-4-आइसोप्रोपिल डेकेन

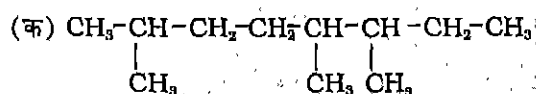
$$\begin{array}{l} 1\quad 2\quad 3\quad 4\quad 5\quad 6\quad 7\quad 8\quad 9 \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad {}^1CH_2 \\ \qquad\qquad\quad CH_3-{}^2C-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad {}^3CH_3 \end{array}$$

5-(2, 2-डाइमेथिलप्रोपिल)-नोनेन

चक्रीय यौगिक : एकलचक्रीय संतृप्त यौगिक का नाम संबंधित विवृत–श्रृंखला ऐल्केन के नाम के प्रारंभ में 'साइक्लो' पूर्वलग्न लगाकर प्राप्त करते हैं। यदि पार्श्व-श्रृंखलाएँ उपस्थित हों, तो उपर्युक्त नियमों का पालन हम करते हैं। कुछ चक्रीय यौगिकों के नाम नीचे दिए गए हैं–

3-एथिल-1, 1-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन

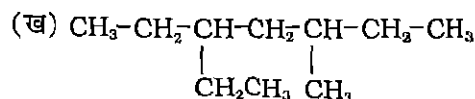
(1-एथिल-3, 3-डाइमेथिलसाइक्लोहेक्सेन गलत है)

उदाहरण 12.7

कुछ हाइड्रोकार्बनों के IUPAC नाम तथा संरचनाएँ नीचे दी गई हैं। कारणसहित बताइए कि कोष्ठक में दिए गए नाम अशुद्ध क्यों हैं–

(क) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

2, 5, 6, ट्राइमेथिलऑक्टेन

[3, 4, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन गलत है]

(ख) $CH_3-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

3-एथिल-5-मेथिलहेप्टेन

[5-एथिल-3-मेथिलहेप्टेन गलत है]

हल

(क) 2, 5, 6 लघुतम अंक 3, 5, 7 की अपेक्षा न्यून है।

(ख) प्रतिस्थापी समूह तुल्य स्थितियों में हैं। इस दशा में क्रमांकन उस छोर से आरंभ करते हैं, जिस छोर से वर्णमाला क्रम में पहले आने वाले समूह को न्यून अंक मिले।

12.5.3 क्रियात्मक समूह से युक्त कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति

किसी कार्बनिक यौगिक में परमाणु अथवा परमाणुओं का समूह, जिसके कारण वह यौगिक विशिष्ट रासायनिक अभिक्रियाशीलता प्रदर्शित करता है, 'क्रियात्मक समूह' (Functional Group) कहलाता है। समान क्रियात्मक समूहवाले यौगिक समान अभिक्रियाएँ देते हैं। उदाहरणार्थ– CH_3OH, CH_3CH_2OH तथा $(CH_3)_2CHOH$ इन सभी में $-OH$ क्रियात्मक समूह है, जिसके कारण वे सभी सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन मुक्त करते हैं। क्रियात्मक समूह की उपस्थिति के कारण कार्बनिक यौगिकों को क्रमानुसार विभिन्न वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है। कुछ क्रियात्मक समूह उनके पूर्वलग्न और अनुलग्न तथा कुछ कार्बनिक यौगिकों के नाम, जिनमें वे उपस्थित हैं, सारणी 12.4 में दिए गए हैं।

सर्वप्रथम उपस्थित क्रियात्मक समूह की पहचान की जाती है, ताकि उपयुक्त अनुलग्न का चयन हो सके। क्रियात्मक समूह की स्थिति दर्शाने के लिए दीर्घतम श्रृंखला का क्रमांकन उस छोर से करते हैं, ताकि उस कार्बन जिससे क्रियात्मक समूह बंधित है को न्यूनतम अंक मिले। सारणी 2.4 में दिए गए अनुलग्न का उपयोग करके यौगिक का नाम प्राप्त कर लिया जाता है।

बहुक्रियात्मक समूह वाले यौगिकों में उनमें से एक क्रियात्मक समूह को मुख्य क्रियात्मक समूह मान लिया जाता है और उस आधार पर यौगिक का नाम दिया जाता है। उचित पूर्वलग्नों का उपयोग करके बचे हुए क्रियात्मक समूहों को प्रतिस्थापी के रूप में नाम दिया जाता है। मुख्य क्रियात्मक समूह

सारणी 12.4 कुछ क्रियात्मक समूह तथा कार्बनिक यौगिकों के वर्ग

यौगिक का वर्ग	क्रियात्मक समूह की संरचना	IUPAC समूह पूर्वलग्न	IUPAC अनुलग्न	उदाहरण
ऐल्केन	-	-	-ऐन	ब्यूटेन $CH_3(CH_2)_2CH_3$
ऐल्कीन	>C=C<	-	-ईन	ब्यूट-1-ईन $CH_2=CHCH_2CH_3$
ऐल्काइन	-C≡C-	-	-आइन	ब्यूट-1आइन $CH\equiv CCH_2CH_3$
ऐरीन	-	-	-	बेंजीन
हैलाइड	-X (X=F,Cl,Br,I)	हैलो-	-इल हैलाइड	1-ब्रोमोब्यूटेन $CH_3(CH_2)_2CH_2Br$
ऐल्कोहॉल	-OH	हाइड्रॉक्सी-	-ऑल	ब्यूटेन-2-ऑल $CH_3CH_2CHOHCH_3$
एल्डिहाइड	-CHO	फार्मिल या ऑक्सो	-एल	ब्यूटेनेल $CH_3(CH_2)_2CHO$
कीटोन	>C=O	ऑक्सो	-ओन	ब्यूटेन-2-ऑन $CH_3CH_2COCH_3$
नाइट्राइल	-C≡N	सायनो	नाइट्राइल	पेंटेन नाइट्राइल $CH_3CH_2CH_2CH_2CN$
ईथर	-R-O-R-	एल्काक्सी	-	एथॉक्सीऐथेन $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
कार्बोक्सिलिक अम्ल	-COOH	कार्बोक्सी	-ओइक अम्ल	ब्यूटेनोइक अम्ल $CH_3(CH_2)_2CO_2H$
कार्बोक्सिलेट आयन	$-COO^-$	-	-ओएट	सोडियम ब्यूटेनोएट $CH_3(CH_2)_2CO_2^-\,Na^+$
ऐस्टर	-COOR	एल्कसीकार्बोनिल	-ओएट	मिथाइल प्रोपेनोएट $H_3CCH_2COOCH_3$
ऐसिल हैलाइड	-COX (X=F,Cl,Br,I)	हैलोकार्बोनिल	-ऑयल हैलाइड	ब्यूटेनॉयल क्लोराइड $CH_3(CH_2)_2COCl$
ऐमीन	$-NH_2$, >NH, >N-	एमीनो	-एमाइन	2-ब्यूटेनेमीन $CH_3CHNH_2CH_2CH_3$
ऐमाइड	$-CONH_2$, -CONHR, $-CONR_2$	कार्बाइल	-एमाइड	ब्यूटेनेमाइड $CH_3(CH_2)_2CONH_2$
नाइट्रो	$-NO_2$	नाइट्रो	–	1-नाइट्रोब्यूटेन $CH_3(CH_2)_3NO_2$

का चयन प्राथमिकता के आधार पर किया जाता है। कुछ *क्रियात्मक* समूहों का घटता हुआ प्राथमिकता क्रम इस प्रकार है– $-COOH, -SO_3H, -COOR$ (R = ऐल्किल समूह), $-COCl, -CONH_2, -CN, -HC = O, >C = O, -OH, -NH_2, >C = C<, -C \equiv C-$

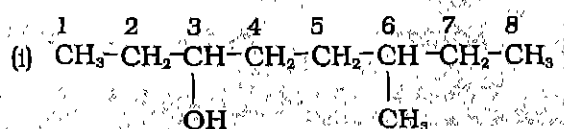
R, C_6H_5-, हैलोजेन (F, Cl, Br, I), NO_2, ऐल्कॉक्सी (OR) आदि को हमेशा प्रतिस्थापी पूर्वलग्न के रूप में लिखा जाता है। अत: यदि किसी यौगिक में ऐल्कोहॉल और कीटो समूह–दोनों हों, तो उसे 'हाइड्रोक्सीएल्केनोन' नाम ही दिया जाएगा, क्योंकि हाइड्रॉक्सी समूह की अपेक्षा कीटो समूह को उच्च प्राथमिकता प्राप्त है।

उदाहरणार्थ–$HO\,CH_2\,(CH_2)_3\,CH_2\,CO\,CH_3$ का नाम 7- हाइड्रॉक्सीहेप्टेन-2-ओन होगा, न कि 2-ओक्सोहेप्टेन-7-ऑल हैं। इसी प्रकार $Br\,CH_2\,CH = CH_2$ का सही नाम 3-ब्रोमोप्रोप -1-ईन है, न कि 1-ब्रोमोप्रोप -2-ईन।

यदि एक ही प्रकार के क्रियात्मक समूहों की संख्या एक से *अधिक हो, तो उनकी संख्या दर्शाने के लिए उपयुक्त* पूर्वलग्न, डाइ, ट्राई आदि वर्ग-अनुलग्न के पूर्व लिखा जाता है। ऐसे में वर्ग-अनुलग्न के पूर्व मूल ऐल्केन का पूर्ण नाम लिखते हैं। उदाहरणार्थ-$CH_2(OH)\,CH_2(OH)$ का नाम एथेन-1, 2 डाइऑल है, परंतु एक से अधिक द्विआबंध या त्रिआबंध होने पर ऐल्केन का 'न' प्रयुक्त नहीं किया जाता है। जैसे–$CH_2 = CH - CH = CH_2$ का नाम ब्यूटा -1, 3- डाइईन है।

उदाहरण 12.8

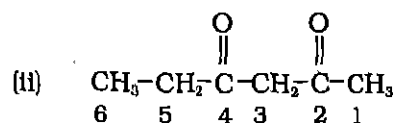
निम्नलिखित यौगिकों (i-iv) के IUPAC नाम लिखिए–

$$\text{(i)}\quad \overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}H-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}H-\overset{7}{C}H_2-\overset{8}{C}H_3$$

हल

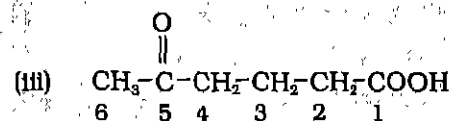
[हाइड्रॉक्सी (OH) क्रियात्मक समूह होने के कारण अनुलग्न ऑल होगा।

दीर्घतम शृंखला में आठ कार्बन हैं। अतः मूल हाइड्रोकार्बन ऑक्टेन है।

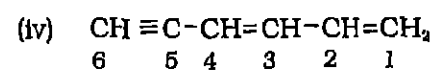
OH कार्बन-संख्या 3 पर है। एक अन्य प्रतिस्थापी मेथिल समूह कार्बन -6 पर है। अतः यौगिक का नाम 6-मेथिलऑक्टेन -3- ऑल है।]

$$\text{(ii)}\quad \underset{6}{C}H_3-\underset{5}{C}H_2-\underset{4}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-\underset{3}{C}H_2-\underset{2}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-\underset{1}{C}H_3$$

हल

क्रियात्मक समूह कीटोन (> C = O) होने के कारण अनुलग्न 'ओन' होगा। दो कीटो-समूह होने के कारण 'डाइओन' अनुलग्न प्रयुक्त करेंगे। कीटो समूहों की स्थितियाँ 2 और 4 हैं। दीर्घतम शृंखला में 6 कार्बन परमाणु होने के कारण मूल ऐल्केन हेक्सेन है। अतः सही नाम हेक्सेन-2, 4- डाइओन है।]

$$\text{(iii)}\quad \underset{6}{C}H_3-\underset{5}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-\underset{4}{C}H_2-\underset{3}{C}H_2-\underset{2}{C}H_2-\underset{1}{C}OOH$$

हल

[इसमें दो क्रियात्मक समूह (कीटो तथा कार्बोक्सी) हैं, जिनमें कॉर्बोक्सी-समूह मुख्य क्रियात्मक समूह है। अतः मूल शृंखला में अनुलग्न 'ओइक' अम्ल लगेगा। शृंखला का क्रमांकन उस कार्बन से आरंभ होगा, जिसमें-COOH क्रियात्मक समूह है। कार्बन-संख्या 5 पर स्थित कीटो को 'ऑक्सो' नाम दिया जाता है। दीर्घतम शृंखला, जिसमें क्रियात्मक समूह है, में 6 कार्बन परमाणु हैं। फलतः इसके मूल हाइड्रोकार्बन का नाम 'हैक्सेन' है। अतः यौगिक का नाम 5-ऑक्सोहेक्सोनोइक अम्ल है।]

$$\text{(iv)}\quad \underset{6}{C}H\equiv\underset{5}{C}-\underset{4}{C}H=\underset{3}{C}H-\underset{2}{C}H=\underset{1}{C}H_2$$

हल

दो क्रियात्मक समूह C=C कार्बन 1 तथा 3 पर हैं, जबकि C≡C समूह-स्थिति कार्बन-संख्या 5 पर है। इसके लिए क्रमशः डाइईन तथा 'आइन' अनुलग्न प्रयुक्त करेंगे। दीर्घतम शृंखला में 6 कार्बन हैं। इसलिए इसका मूल हाइड्रोकार्बन हेक्सेन है। अतः नाम हैक्सा-1, 3-डाइईन-5-आइन होगा।

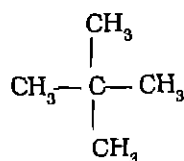
उदाहरण 12.9

निम्नलिखित की संरचनाएँ लिखिए–

(i) 2-क्लोरोहेक्सेन,

(ii) पेंट-4-ईन-2-ऑल

(iii) 3-नाइट्रोसाइक्लोहेक्सीन,

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

नीओपेंटेन

(2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन)

12.6.1 संरचनात्मक समावयवता

यौगिक, जिनके अणुसूत्र समान होते हैं, किंतु संरचना (अर्थात् परमाणुओं का अणु के अंदर परस्पर आबंधित होने का क्रम) भिन्न होती है, उन्हें संरचनात्मक समावयवों में वर्गीकृत किया जाता है। विभिन्न प्रकार की संरचनात्मक समावयवों का उदाहरणसहित वर्णन यहाँ दिया जा रहा है–

(i) **शृंखला समावयवता :** समान अणुसूत्र एवं भिन्न कार्बन ढाँचे वाले दो या दो से अधिक यौगिक शृंखला समावयव बनाते हैं। इस परिघटना को 'शृंखला समावयवता' कहते हैं। उदाहरणार्थ– C_5H_{12} के निम्नलिखित तीन शृंखला समावयव हैं–

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
पेंटेन

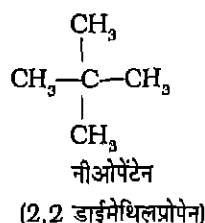
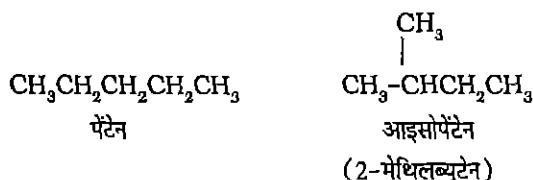
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\text{-}CHCH_2CH_3 \end{array}$$

आइसोपेंटेन

(2-मेथिलब्यूटेन)

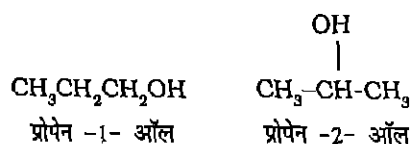
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

नीओपेंटेन

(2,2 डाईमेथिलप्रोपेन)

(ii) **स्थिति-समावयवता :** यदि समावयवों में भिन्नता प्रतिस्थापी परमाणु या समूह की स्थिति-भिन्नता के कारण होती है, तो उन्हें 'स्थिति-समावयव' तथा इस परिघटना को 'स्थिति-समावयवता' (Position Isomerism) कहते हैं। उदाहरणार्थ–C_3H_8O अणुसूत्र से निम्नलिखित दो 'स्थिति-समावयव' ऐल्कोहॉल संभव हैं–

$CH_3CH_2CH_2OH$
प्रोपेन -1- ऑल

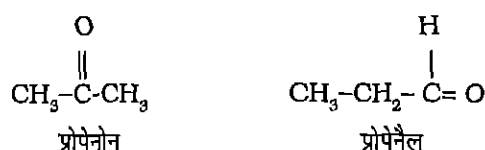
$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3 \end{array}$$

प्रोपेन -2- ऑल

(iii) **क्रियात्मक समूह समावयवता :** यदि दो या दो से अधिक यौगिकों के अणुसुत्र समान हों, परंतु क्रियात्मक समूह भिन्न-भिन्न हों, तो ऐसे समावयवियों को 'क्रियात्मक समूह समावयव' कहते हैं और यह परिघटना 'क्रियात्मक समूह समावयवता' (Functional group isomerism) कहलाती है। उदाहरण के लिए– C_3H_6O अणुसूत्र निम्नलिखित ऐल्डिहाइड तथा कीटोन प्रदर्शित करता है–

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ CH_3\text{-}C\text{-}CH_3 \end{array}$$

प्रोपेनोन

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}C=O \end{array}$$

प्रोपेनैल

(iv) **मध्यावयवता :** क्रियात्मक समूह से लगी भिन्न ऐल्किल शृंखलाओं के कारण यह समावयवता उत्पन्न होती है। उदाहरणार्थ– $C_4H_{10}O$ मध्यावयवी मेथॉक्सीप्रोपेन ($CH_3\text{-}O\text{-}C_3H_7$) और एथॉक्सीएथेन ($C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5$) प्रदर्शित करता है।

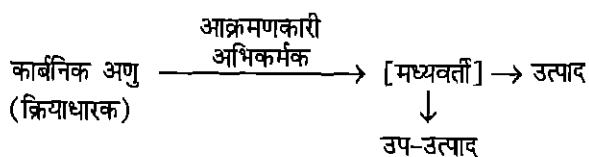
12.6.2 त्रिविम समावयवता

त्रिविम समावयव वे यौगिक हैं, जिनमें संरचना एवं परमाणुओं के आबंधन का क्रम तो समान रहता है, परंतु उनके अणुओं में परमाणुओं अथवा समूहों की त्रिविम स्थितियाँ भिन्न रहती हैं। यह विशिष्ट प्रकार की समावयवता 'त्रिविम समावयवता' (Stereoisomerism) कहलाती है। इसे **ज्यामितीय** एवं **प्रकाशीय समावयवता** में वर्गीकृत किया जाता है।

12.7 कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि में मूलभूत संकल्पनाएँ

किसी कार्बनिक अभिक्रिया में कार्बनिक अणु (जो 'क्रियाधारक' भी कहलाता है) किसी उचित अभिकर्मक से अभिक्रिया करके पहले एक या अधिक मध्यवर्ती और अंत में एक या अधिक उत्पाद देता है।

एक सामान्य अभिक्रिया को इस रूप में प्रदर्शित किया जाता है–

$$\text{कार्बनिक अणु (क्रियाधारक)} \xrightarrow[\text{अभिकर्मक}]{\text{आक्रमणकारी}} [\text{मध्यवर्ती}] \rightarrow \text{उत्पाद}$$
$$\downarrow$$
$$\text{उप-उत्पाद}$$

नए आबंध में कार्बन की आपूर्ति करनेवाला 'अभिकारक क्रियाधारक' (substrate) और दूसरा 'अभिकारक अभिकर्मक'

(reagent) कहलाता है। यदि दोनों अभिकारक नए आबंध में कार्बन की आपूर्ति करते हैं, तो यह चयन किसी भी तरीके से किया जा सकता है। इस स्थिति में मुख्य अणु 'क्रियाधारक' कहलाता है।

ऐसी अभिक्रिया में दो कार्बन परमाणुओं अथवा एक कार्बन और एक अन्य परमाणु के बीच सहसंयोजक आबंध टूटकर एक नया आबंध बनता है। **किसी अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनों का संचलन, आबंध-विदलन और आबंध-निर्माण के समय की ऊर्जिकी तथा उत्पाद बनने के समय की विस्तृत जानकारी और क्रमबद्ध अध्ययन उस अभिक्रिया की क्रियाविधि (Mechanism) कहलाती है।** क्रियाविधि की सहायता से यौगिकों की क्रियाशीलता को समझने में तथा नवीन कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण की रूपरेखा तैयार करने में सहायता मिलती है।

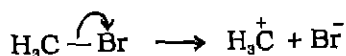
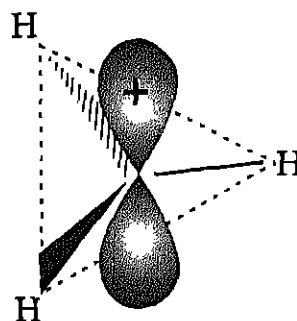
निम्नलिखित भागों में इन अभिक्रियाओं से संबंधित अवधारणाओं की व्याख्या की गई है।

12.7.1 सहसंयोजक आबंध का विदलन

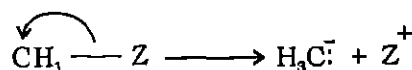
सहसंयोजक आबंध का विदलन (cleavage) दो प्रकार से संभव है– (i) विषमांश विदलन तथा (ii) समांश विदलन।

विषमांश विदलन में विद्‌लित होने वाले आबंध के दोनों इलेक्ट्रॉन उनमें से किसी एक परमाणु पर चले जाते हैं, जो अभिकारक से आबंधित थे।

विषमांशन के पश्चात् एक परमाणु पर षष्टक तथा धनावेश होता है और दूसरे का पूर्ण अष्टक एवं कम से कम एक एकाकी युग्म तथा ऋणावेश होता है। अत: ब्रोमोमेथैन के विषमांश-विदलन से $^{+}CH_3$ तथा Br^- प्राप्त होता है।

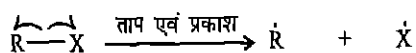
$$H_3C-Br \longrightarrow H_3\overset{+}{C} + \overset{-}{Br}$$

धनावेशित स्पीशीज़, जिसमें कार्बन पर षष्टक होता है, 'कार्बधनायन' कहलाती है (इसे पहले 'कार्बोनियम आयन' कहा जाता था)। $^{+}CH_3$ आयन को 'मेथिल धनायन' अथवा 'मेथिल कार्बोनियम आयन' कहते हैं। धनावेशित कार्बन के साथ बंधित कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर कार्बधनायनों को प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक में वर्गीकृत किया जा सकता है। कार्बधनायनों के कुछ उदाहरण हैं– $CH_3\overset{+}{C}H_2$ (एथिल धनायन–एक प्राथमिक कार्बधनायन), $(CH_3)_2\overset{+}{C}H$ आइसोप्रोपिल धनायन (एक द्वितीयक कार्बधनायन) एवं $(CH_3)_3\overset{+}{C}$ (ब्यूटिल धनायन–एक तृतीयक कार्बधनायन)। कार्बधनायन अत्यधिक अस्थायी तथा क्रियाशील स्पीशीज़ हैं। धनावेशित कार्बन के साथ आबंधित ऐल्किल समूह कार्बधनायन के स्थायित्व में प्रेरणिक प्रभाव और अतिसंयुग्मन द्वारा वृद्धि करते हैं, जिसके विषय में आप भाग 12.7.5 और 12.7.9 में अध्ययन करेंगे। कार्बधनायन के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है– $^{+}CH_3 < CH_3\overset{+}{C}H_2 < (CH_3)_2\overset{+}{C}H < (CH_3)_3\overset{+}{C}$। इन कार्बधनायनों की आकृति त्रिफलकीय समतल होती है, जिसमें धनावेशित कार्बन की संकरण-अवस्था sp^2 होती है। अत: $\overset{+}{C}H_3$ में कार्बन के तीन (sp^2) संकरित कक्षक हाइड्रोजन के 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापित होकर $C(sp^2)-H(1s)$ सिग्मा आबंध बनाते हैं। असंकरित कार्बन कक्षक इस तल के लंबवत रहता है। इसमें कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता (चित्र 12.3)।

चित्र 12.3 मेथिल धनायन की आकृति

विषमांश विदलन से ऐसी स्पीशीज़ निर्मित हो सकती है, जिसमें कार्बन को सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म प्राप्त होता है। उदाहरणार्थ–जब कार्बन से आबंधित Z समूह बिना इलेक्ट्रॉन युग्म लिये पृथक् होता है, तब मेथिल ऋणायन $[H_3C^-:]$ बनता है।

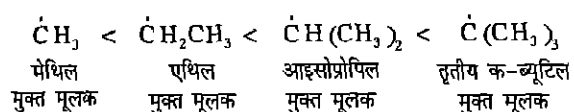
$$CH_3-Z \longrightarrow H_3\ddot{C}^- + Z^+$$

ऐसी स्पीशीज़, जिसमें कार्बन पर ऋणावेश होता है, कार्बऋणायन (Carbanion) कहलाती है। कार्बऋणायन भी अस्थायी और क्रियाशील स्पीशीज़ होती हैं। ऐसी कार्बनिक अभिक्रियाएँ, जिनमें विषमांश विदलन होता है, आयनी अथवा विषम ध्रुवीय अथवा ध्रुवीय अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।

समांश विदलन में सहभाजित युग्म का एक-एक इलेक्ट्रॉन उन दोनों परमाणुओं पर चला जाता है, जो अभिकारक में आबंधित होते हैं। अत: समांश विदलन में इलेक्ट्रॉन युग्म के स्थान पर एक ही इलेक्ट्रॉन का संचलन होता है। एक इलेक्ट्रॉन के संचलन को अर्ध-शीर्ष तीर (फिशहुक, fish hook) द्वारा दर्शाते हैं। इस विदलन के फलस्वरूप उदासीन स्पीशीज

(परमाणु अथवा समूह) बनती हैं, जिन्हें 'मुक्त मूलक' (free radicals) कहते हैं। कार्बधनायन एवं कार्बऋणायन की भाँति मुक्त मूलक भी अतिक्रियाशील होते हैं। कुछ समांश विदलन नीचे दिखाए गए हैं–

$$R - X \xrightarrow{\text{ताप एवं प्रकाश}} \dot{R} + \dot{X}$$

ऐल्किल मुक्त मूलकों को प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक में वर्गीकृत किया जा सकता है। ऐल्किल मुक्त मूलक प्राथमिक से तृतीयक की ओर बढ़ने पर ऐल्किल मूलक का स्थायित्व बढ़ता है।

$$\dot{C}H_3 < \dot{C}H_2CH_3 < \dot{C}H(CH_3)_2 < \dot{C}(CH_3)_3$$

मेथिल मुक्त मूलक	एथिल मुक्त मूलक	आइसोप्रोपिल मुक्त मूलक	तृतीय क-ब्यूटिल मुक्त मूलक

समांश विदलन द्वारा होने वाली कार्बनिक अभिक्रियाएँ मुक्त मूलक या समध्रुवीय या अध्रुवीय अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।

12.7.2 नाभिकस्नेही और इलेक्ट्रॉनस्नेही

इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करनेवाला अभिकर्मक 'नाभिकस्नेही' (Nucleophile, Nu:) (अर्थात् नाभिक खोजने वाला) कहलाता है, तथा अभिक्रिया 'नाभिकस्नेही अभिक्रिया' कहलाती है। इलेक्ट्रॉन युग्म ले जानेवाले अभिकर्मक को इलेक्ट्रॉनस्नेही (Electrophile, E^+), अर्थात् 'इलेक्ट्रॉन चाहने वाला' कहते हैं और अभिक्रिया 'इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिक्रिया' कहलाती है।

ध्रुवीय कार्बनिक अभिक्रियाओं में क्रियाधारक के इलेक्ट्रॉनस्नेही केंद्र पर नाभिकस्नेही आक्रमण करता है। यह क्रियाधारक का विशिष्ट परमाणु अथवा इलेक्ट्रॉन न्यून भाग होता है। इसी प्रकार क्रियाधारकों के इलेक्ट्रॉनधनी नाभिकस्नेही केंद्र पर इलेक्ट्रॉनस्नेही आक्रमण करता है। अतः आबंधन अन्योन्य क्रिया के फलस्वरूप इलेक्ट्रॉनस्नेही नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉन-युग्म प्राप्त करता है। नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉनस्नेही की ओर इलेक्ट्रॉनों का संचलन वक्र तीर द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। हाइड्रॉक्साइड (OH^-), सायनाइड आयन (NC^-) तथा कार्बऋणायन (R_3C^-:) कुछ उदाहरण हैं। उदासीन अणु (जैसे– $H_2\ddot{O}$:, $R_3\ddot{N}$:, $R_2\ddot{O}$: आदि) भी एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण नाभिकस्नेही की भाँति कार्य करते हैं। इलेक्ट्रॉनस्नेही के उदाहरणों में कार्बधनायन ($\overset{+}{C}H_3$) और कार्बोनिल समूह (> C = O) अथवा ऐल्किल हैलाइड (R_3 C–X, X = हैलोजेन परमाणु) वाले उदासीन अणु सम्मिलित हैं। कार्बधनायन का कार्बन केवल षष्टक होने के कारण इलेक्ट्रॉन-न्यून होता है तथा नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉन-युग्म ग्रहण कर सकता है। ऐल्किल हैलाइड का कार्बन आबंध ध्रुवता के कारण इलेक्ट्रॉनस्नेही-केंद्र बन जाता है, जिसपर नाभिकस्नेही आक्रमण कर सकता है।

उदाहरण 12.11

निम्नलिखित अणुओं में सहसंयोजी आबंध के विषमांश विदलन से सक्रिय मध्यवर्ती का निर्माण वक्र तीर की सहायता से प्रदर्शित कीजिए।

(क) $CH_3 - SCH_3$,

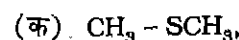
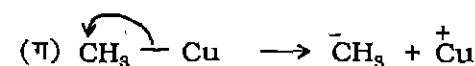
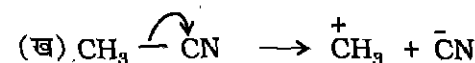
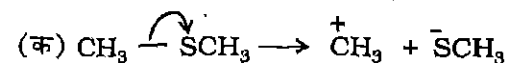
(ख) $CH_3 - CN$,

(ग) $CH_3 - Cu$

हल

(क) $CH_3 - SCH_3 \longrightarrow \overset{+}{C}H_3 + \overset{-}{S}CH_3$

(ख) $CH_3 - CN \longrightarrow \overset{+}{C}H_3 + \overset{-}{C}N$

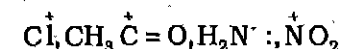
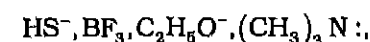
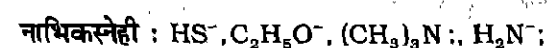
(ग) $CH_3 - Cu \longrightarrow \overset{-}{C}H_3 + \overset{+}{Cu}$

उदाहरण 12.12

कारण स्पष्ट करते हुए निम्नलिखित को नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही में वर्गीकृत कीजिए–

$HS^-, BF_3, C_2H_5O^-, (CH_3)_3N:,$

$\overset{+}{Cl}, CH_3\overset{+}{C}=O, H_2N^-:, \overset{+}{N}O_2$

हल

नाभिकस्नेही : $HS^-, C_2H_5O^-, (CH_3)_3N:, H_2N^-$;

इन स्पीशीज़ पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म हैं, जो इलेक्ट्रॉनस्नेही द्वारा प्रदान किए जा सकते हैं।

इलेक्ट्रॉनस्नेही : $BF_3, Cl^+, CH_3\overset{+}{C}=O, \overset{+}{N}O_2$: इनपर इलेक्ट्रॉनों का केवल षष्टक है, जिसके कारण ये नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकते हैं।

उदाहरण 12.13

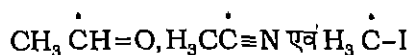
निम्नलिखित में इलेक्ट्रॉनस्नेही केंद्र इंगित कीजिए।

$CH_3CH=O$, CH_3CN एवं CH_3I

हल

तारांकित कार्बन इलेक्ट्रॉनस्नेही केंद्र हैं, क्योंकि आबंध

ध्रुवता के कारण इनपर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है।

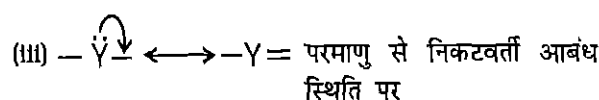
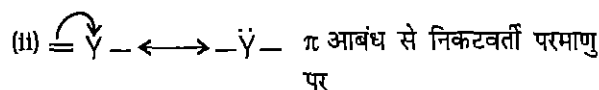
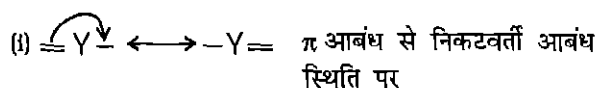
$$CH_3\dot{C}H{=}O, H_3C\dot{C}{\equiv}N \text{ एवं } H_3\dot{C}{-}I$$

12.7.3 कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन संचलन

कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों का संचलन (Movement) मुड़े हुए तीरों (Curved Anows) द्वारा दर्शाया जा सकता है। अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनों के पुनर्वितरण के कारण होने वाले आबंधन परिवर्तनों को यह दर्शाता है। इलेक्ट्रॉन युग्म की स्थिति में परिवर्तन को दिखाने के लिए तीर उस इलेक्ट्रॉनयुग्म से आरंभ होता है, जो अभिक्रिया में उस स्थिति से संचलन कर रहा है। जहाँ यह युग्म संचलित हो जाता है, वहाँ तीर का अंत होता है।

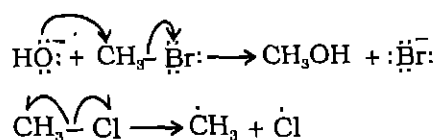
इलेक्ट्रॉनयुग्म के विस्थापन इस प्रकार होते हैं–

(i) $=Y\ddot{-} \longleftrightarrow -Y=$ π आबंध से निकटवर्ती आबंध स्थिति पर

(ii) $=\ddot{Y}- \longleftrightarrow -\ddot{Y}-$ π आबंध से निकटवर्ती परमाणु पर

(iii) $-\ddot{Y}\ddot{-} \longleftrightarrow -Y=$ परमाणु से निकटवर्ती आबंध स्थिति पर

एक इलेक्ट्रॉन के संचलन को अर्ध-शीर्ष तीर (Single Barbed Half Headed) 'फिश हुक' द्वारा दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ–हाइड्रॉक्साइड से एथेनॉल प्राप्त होने में और क्लोरो-मेथैन के विघटन में मुड़े तीरों का उपयोग करके इलेक्ट्रॉन के संचलन को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

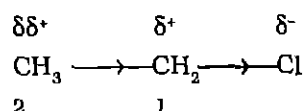
$$H\ddot{O}:^- + CH_3{-}\ddot{B}r: \longrightarrow CH_3OH + :\ddot{B}r:^-$$

$$CH_3{-}Cl \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}l$$

12.7.4 सहसंयोजी आबंधों में इलेक्ट्रॉन विस्थापन के प्रभाव

कार्बनिक अणु में इलेक्ट्रॉन का विस्थापन या तो परमाणु से प्रभावित तलस्थ अवस्था अथवा प्रतिस्थापी समूह अथवा उपयुक्त आक्रमणकारी अभिकर्मक की उपस्थिति में हो सकता है। किसी अणु में किसी परमाणु अथवा प्रतिस्थापी समूह के प्रभाव से इलेक्ट्रॉन का स्थानांतरण आबंध में स्थायी ध्रुवणता उत्पन्न करता है। प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect) एवं अनुनाद प्रभाव (Resonance effect) इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के उदाहरण हैं। अभिकर्मक की उपस्थिति में किसी अणु में उत्पन्न अस्थायी इलेक्ट्रॉन-प्रभाव को हम ध्रुवणता-प्रभाव भी कहते हैं। इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण को 'इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव' कहते हैं। हम निम्नलिखित खंडों में इन इलेक्ट्रॉन स्थानांतरणों का अध्ययन करेंगे।

12.7.5 प्रेरणिक प्रभाव

भिन्न विद्युत्-ऋणात्मकता के दो परमाणुओं के मध्य निर्मित सहसंयोजक आबंध में इलेक्ट्रॉन असमान रूप से सहभाजित होते हैं। इलेक्ट्रॉन घनत्व उच्च विद्युत् ऋणात्मकता के परमाणु की ओर अधिक होता है। इस कारण सहसंयोजक आबंध ध्रुवीय हो जाता है। आबंध ध्रुवता के कारण कार्बनिक अणुओं में विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव उत्पन्न होते हैं। उदाहरणार्थ–क्लोरोएथेन (CH_3CH_2Cl) में C–Cl बंध ध्रुवीय है। इसकी ध्रुवता के कारण कार्बन क्रमांक–1 पर आंशिक धनावेश (δ^+) तथा क्लोरीन पर आंशिक ऋणावेश (δ^-) उत्पन्न हो जाता है। आंशिक आवेशों को दर्शाने के लिए δ (डेल्टा) चिह्न प्रयुक्त करते हैं। आबंध में इलेक्ट्रॉन-विस्थापन दर्शाने के लिए तीर (→) का उपयोग किया जाता है, जो δ^+ से δ^- की ओर आमुख होता है।

$$\overset{\delta\delta^+}{\underset{2}{CH_3}} \longrightarrow \overset{\delta^+}{\underset{1}{CH_2}} \longrightarrow \overset{\delta^-}{Cl}$$

कार्बन–1 अपने आंशिक धनावेश के कारण पास के C–C आबंध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करने लगता है। फलस्वरूप कार्बन–2 पर भी कुछ धनावेश ($\delta\delta^+$) उत्पन्न हो जाता है। C–1 पर स्थित धनावेश की तुलना में $\delta\delta^+$ अपेक्षाकृत कम धनावेश दर्शाता है। दूसरे शब्दों में, C–Cl की ध्रुवता के कारण पास के आबंध में ध्रुवता उत्पन्न हो जाती है। समीप के σ आबंध के कारण अगले σ– आबंध के ध्रुवीय होने की प्रक्रिया **प्रेरणिक प्रभाव** (Inductive Effect) कहलाती है। यह प्रभाव आगे के आबंधों तक भी जाता है, लेकिन आबंधों की संख्या बढ़ने के साथ-साथ यह प्रभाव कम होता जाता है और तीन आबंधों के बाद लगभग लुप्त हो जाता है। प्रेरणिक प्रभाव का संबंध प्रतिस्थापी से बंधित कार्बन परमाणु को इलेक्ट्रॉन प्रदान करने अथवा अपनी ओर आकर्षित कर लेने की योग्यता से है। इस योग्यता के आधार पर प्रतिस्थापियों को हाइड्रोजन के सापेक्ष इलेक्ट्रॉन-आकर्षी (Electron-withdrawing) या इलेक्ट्रॉनदाता समूह के रूप में वर्गीकृत किया जाता है। हैलोजेन तथा कुछ अन्य समूह, जैसे–नाइट्रो

($-NO_2$), सायनो ($-CN$), कार्बोक्सी ($-COOH$), एस्टर ($-COOR$) ऐरिलॉक्सी ($-OAr$) इलेक्ट्रॉन-आकर्षी समूह हैं, जबकि ऐल्किल समूह, जैसे- मेथिल (CH_3), एथिल ($-CH_2-CH_3$) आदि इलेक्ट्रॉनदाता-समूह हैं।

उदाहरण 12.14

इन युग्मों में कौन-सा आबंध अधिक ध्रुवीय है?

(क) H_3C-H, H_3C-Br

(ख) H_3C-NH_2, H_3C-OH

(ग) H_3C-OH, H_3C-SH

हल

(क) H_3C-Br, क्योंकि H की अपेक्षा Br अधिक विद्युत्ऋणी है।

(ख) C-O,

(ग) C-O

उदाहरण 12.15

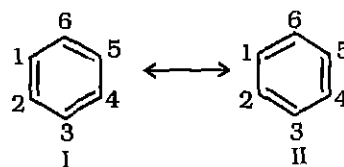
$CH_3-CH_2-CH_2-Br$ के किस आबंध में ध्रुवता न्यूनतम होगी?

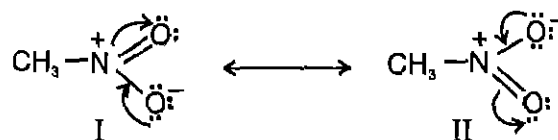
हल

जैसे-जैसे दूरी बढ़ती है, वैसे-वैसे प्रेरणिक प्रभाव की तीव्रता कम होती जाती है। इसलिए कार्बन 3 एवं हैलोजेन आबंध के मध्य ध्रुवता सबसे कम होगी।

12.7.6 अनुनाद-संरचना

ऐसे अनेक कार्बनिक यौगिक हैं, जिनका व्यवहार केवल एक लूइस संरचना के द्वारा नहीं समझाया जा सकता है। इसका एक उदाहरण बेंज़ीन है। एकांतर C–C तथा C=C आबंधयुक्त बेंज़ीन की चक्रीय संरचना इसके विशिष्ट गुणों की व्याख्या करने के लिए पर्याप्त नहीं है।

उपर्युक्त निरूपण के अनुसार, बेंज़ीन में एकल C–C तथा C=C द्विआबंधों के कारण दो भिन्न आबंध लंबाइयाँ होनी चाहिए, लेकिन प्रयोगात्मक निर्धारण से यह पता चला कि बेंज़ीन में समान C – C समान आबंध लंबाई 139pm है, जो एकल C–C आबंध (154pm) और द्विआबंध (C = C) का मध्यवर्ती मान है। अत: बेंज़ीन की संरचना उपर्युक्त संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं की जा सकती। बेंज़ीन को निम्नलिखित I तथा II समान ऊर्जा-संरचनाओं द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

अत: अनुनाद सिद्धांत (एकक 4) के अनुसार बेंज़ीन की वास्तविक संरचना को उपरोक्त दोनों में से किसी एक संरचना द्वारा हम पूर्ण रूप से प्रदर्शित नहीं कर सकते। वास्तविक तौर पर यह दो संरचनाओं (I तथा II) की संकर (Hybrid) होती है, जिन्हें 'अनुनाद-संरचनाएँ' (Resonance Structures) कहते हैं। **अनुनाद-संरचनाएँ (केनोनिकल संरचना या योगवान करनेवाली संरचना) काल्पनिक हैं। ये वास्तविक संरचना का प्रतिनिधित्व अकेले नहीं कर सकती हैं। ये अपने स्थायित्व-अनुपात के आधार पर वास्तविक संरचना में योगवान करती हैं।**

अनुनाद का एक अन्य उदाहरण नाइट्रोमेथैन में मिलता है, जिसे दो लूइस संरचनाओं (I व II) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इन संरचनाओं में दो प्रकार के N–O आबंध हैं।

परंतु यह ज्ञात है कि दोनों N–O आबंधों की लंबाइयाँ समान हैं, (जो N–O एकल आबंध तथा N=O द्विआबंध की मध्यवर्ती हैं)। अत: नाइट्रोमेथैन की वास्तविक संरचना दो केनोनिकल रूपों I व II की अनुनाद संकर हैं।

वास्तविक अणु (अनुनाद संकर) की ऊर्जा किसी भी केनोनिकल संरचना से कम होती है। वास्तविक संरचना तथा न्यूनतम ऊर्जावाली अनुनाद-संरचना की ऊर्जा के अंतर को 'अनुनाद-स्थायीकरण ऊर्जा' (Resonance Stabilisation Energy) या 'अनुनाद ऊर्जा' कहते हैं। अनुनादी संरचनाएँ जितनी अधिक होंगी, उतनी ही अधिक अनुनाद ऊर्जा होगी। समतुल्य ऊर्जा वाली संरचनाओं के लिए अनुनाद विशेष रूप से महत्त्वपूर्ण हैं।

अनुनाद-संरचनाओं को लिखते समय निम्नलिखित नियमों का पालन किया जाता है-

(i) अनुनाद-संरचनाओं में नाभिक की स्थिति समान रहती है।

(ii) अनुनाद संरचनाओं में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान रहती है।

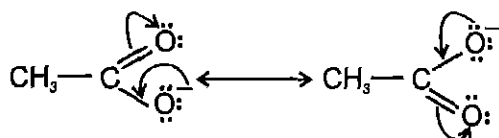
अनुनाद-संरचनाओं में वह संरचना अधिक स्थायी होती हैं, जिसमें अधिक सहसंयोजी आबंध होते हैं। इसमें सारे परमाणु इलेक्ट्रानों के अष्टक (हाइड्रॉजन परमाणु को छोड़कर, जिसमें दो इलेक्ट्रॉन होते हैं)। विपरीत आवेश का पृथक्करण कम होता है। यदि ऋणात्मक आवेश है, तो अधिक विद्युत्ऋणी तत्त्व पर होता है। धनात्मक आवेश यदि है, तो वह अधिक विद्युत्धनी धनी तत्त्व पर होता है तथा अधिक आवेश प्रसार होता है।

उदाहरण 12.16

CH_3COO^- की अनुनाद-संरचनाएँ लिखें और वक्र तीरों द्वारा इलेक्ट्रॉन का संचलन दर्शाएँ।

हल

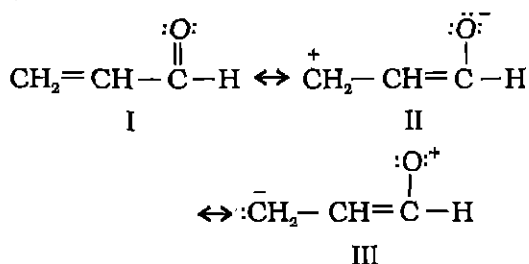
सर्वप्रथम संरचना लिखकर उपयुक्त परमाणुओं पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन तथा इलेक्ट्रॉन का संचलन तीर द्वारा दर्शाइए।

$CH_3-C(=\ddot{O}:)-\ddot{O}:^- \longleftrightarrow CH_3-C(-\ddot{O}:^-)=\ddot{O}:$

उदाहरण 12.17

$CH_2=CH-CHO$ की अनुनाद-संरचनाएँ लिखें तथा विभिन्न अनुनाद-संरचनाओं के आपेक्षिक स्थायित्व को दर्शाएँ।

हल

$$\underset{I}{CH_2=CH-\overset{:O:}{\overset{\|}{C}}-H} \leftrightarrow \underset{II}{\overset{+}{C}H_2-CH=\overset{:\ddot{O}:^-}{\overset{|}{C}}-H}$$

$$\leftrightarrow \underset{III}{:\overset{-}{C}H_2-CH=\overset{:O:^+}{\overset{|}{C}}-H}$$

स्थायित्व : I > II > III

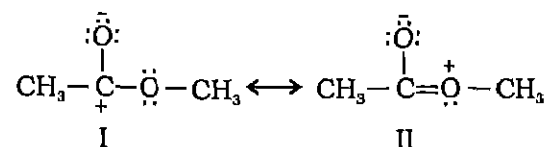
I : सर्वाधिक स्थायी है, क्योंकि प्रत्येक कार्बन तथा ऑक्सीजन का अष्टक पूर्ण है तथा कार्बन और ऑक्सीजन पर विपरीत आवेशों का पृथक्करण नहीं है।

II : ऋणावेश अधिक ऋणविद्युती परमाणु पर तथा धनावेश अधिक धनविद्युती परमाणु पर है।

III : न्यूनतम स्थायी है, क्योंकि धनावेश अधिक ऋणविद्युती परमाणु पर उपस्थित है, जबकि अधिक धनविद्युती कार्बन पर ऋणावेश उपस्थित है।

उदाहरण 12.18

निम्नलिखित संरचनाएँ (I तथा II) CH_3COOCH_3 की वास्तविक संरचना में कोई विशेष योगदान क्यों नहीं करती हैं?

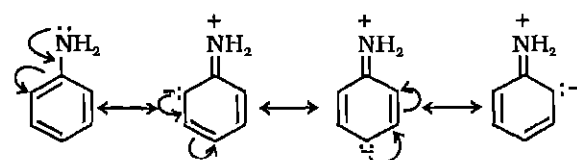
$$\underset{I}{CH_3-\overset{:\ddot{O}:^-}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}-\ddot{O}-CH_3} \longleftrightarrow \underset{II}{CH_3-\overset{:\ddot{O}:^-}{\overset{|}{C}}=\overset{+}{\ddot{O}}-CH_3}$$

हल

दोनों संरचनाओं का विशेष योगदान नहीं होगा, क्योंकि इनमें विपरीत आवेशों का पृथक्करण है। इसके अतिरिक्त संरचना I में कार्बन का अष्टक पूर्ण नहीं है।

12.7.7 अनुनाद-प्रभाव

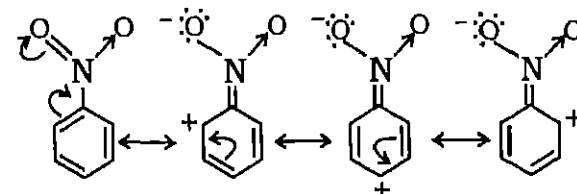
दो π-आबंधों की अन्योन्य क्रिया अथवा π-बंध एवं समीप के परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के बीच अन्योन्य क्रिया के कारण अणु में उत्पन्न ध्रुवता को 'अनुनाद-प्रभाव' (Resonance Effect) कहा जाता है। यह प्रभाव शृंखला में संचारित होता है। दो प्रकार के अनुनाद अथवा मेसोमेरिक प्रभाव होते हैं, जिन्हें 'R प्रभाव' अथवा 'M प्रभाव' कहा जाता है।

(i) धनात्मक अनुनाद-प्रभाव (+R प्रभाव)

इस प्रभाव में इलेक्ट्रॉन विस्थापन संयुग्मित अणु में बंधित परमाणु यह प्रतिस्थापी समूह से दूर होता है। इस इलेक्ट्रॉन-विस्थापन के कारण अणु में कुछ स्थितियाँ उच्च इलेक्ट्रॉन घनत्व की हो जाती हैं। ऐनिलीन में इस प्रभाव को इस प्रकार दर्शाया जाता है–

$\ddot{N}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{N}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{N}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{N}H_2$

(ii) ऋणात्मक अनुनाद-प्रभाव (–R प्रभाव)

यह प्रभाव तब प्रदर्शित होता है, जब इलेक्टॉन का विस्थापन संयुग्मित अणु में बंधित परमाणु अथवा प्रतिस्थापी समूह की ओर होता है। उदाहरणार्थ–नाइट्रोबेंज़ीन में इस इलेक्ट्रॉन- विस्थापन को इस प्रकार दर्शाया जाता है–

$O=N\rightarrow O \longleftrightarrow {}^-:\ddot{O}-N\rightarrow O\ (+) \longleftrightarrow {}^-:\ddot{O}-N\rightarrow O\ (+) \longleftrightarrow {}^-:\ddot{O}-N\rightarrow O\ (+)$

+R अथवा –R इलेक्ट्रॉन विस्थापन प्रभाव दर्शानेवाले परमाणु अथवा प्रतिस्थापी-समूह निम्नलिखित हैं–

+R :- हैलोजेन, OH, OR, OCOR, NH_2, NHR, NR_2, NHCOR

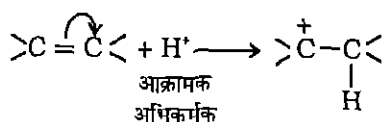
–R :- COOH, –CHO, >C = O, –CN, $-NO_2$

किसी विवृत शृंखला अथवा चक्रीय निकाय में एकांतरी एकल और द्विआबंधों की उपस्थिति को 'संयुग्मित निकाय' कहते हैं। ये बहुधा असामान्य व्यवहार दर्शाते हैं। 1, 3-ब्यूटाडाइईन, ऐनिलीन, नाइट्रोबेंज़ीन इत्यादि इसके उदाहरण हैं। ऐसे निकायों में π- इलेक्ट्रॉन विस्थापित (Delocalised) हो जाते हैं तथा ध्रुवता उत्पन्न होती है।

12.7.8 इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव (E प्रभाव)

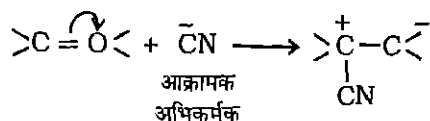
यह एक अस्थायी प्रभाव है। केवल आक्रमणकारी अभिकारकों की उपस्थिति में यह प्रभाव बहुआबंध (द्विआबंध अथवा त्रिआबंध) वाले कार्बनिक यौगिकों में प्रदर्शित होता है। इस प्रभाव में आक्रमण करनेवाले अभिकारक की माँग के कारण बहु-आबंध से बंधित परमाणुओं में एक सहभाजित π इलेक्ट्रॉन युग्म का पूर्ण विस्थापन होता है। अभिक्रिया की परिधि से आक्रमणकारी अभिकारक को हटाते ही यह प्रभाव शून्य हो जाता है। इसे E द्वारा दर्शाया जाता है, जबकि इलेक्ट्रॉन के संचलन को वक्र तीर (↷) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। स्पष्टत: दो प्रकार के इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव होते हैं–

(i) **धनात्मक इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव (+E प्रभाव)**: इस प्रभाव में बहुआबंध के π-इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण उस परमाणु पर होता है, जिससे आक्रमणकारी अभिकर्मक बंधित होता है। उदाहरणार्थ–

$$>C=C< + H^+ \longrightarrow >\overset{+}{C}-C(H)<$$

(आक्रामक अभिकर्मक)

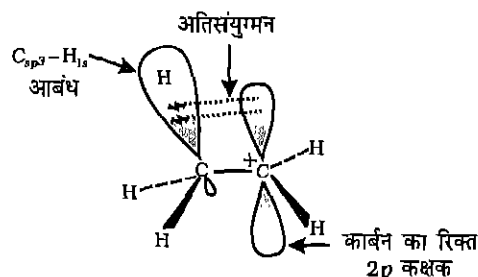
(ii) **ऋणात्मक इलेक्ट्रोमेरी-प्रभाव (–E प्रभाव)**: इस प्रभाव में बहु-आबंध के π-इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण उस परमाणु पर होता है, जिससे आक्रमणकारी अभिकर्मक बंधित नहीं होता है। इसका उदाहरण यह है–

$$>C=O< + \bar{C}N \longrightarrow >\overset{+}{C}(CN)-\bar{C}<$$

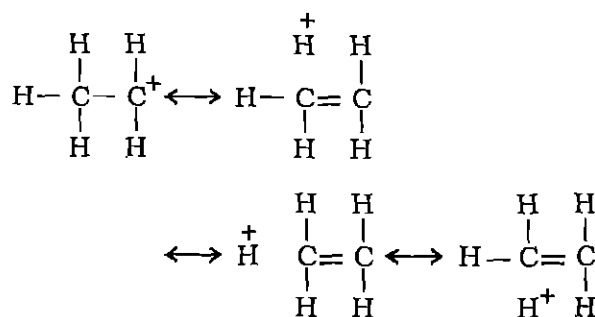
(आक्रामक अभिकर्मक)

जब प्रेरणिक तथा इलेक्ट्रोमेरी प्रभाव एक-दूसरे की विपरीत दिशाओं में कार्य करते हैं, तब इलेक्ट्रोमेरिक प्रभाव प्रबल होता है।

12.7.9 अतिसंयुग्मन

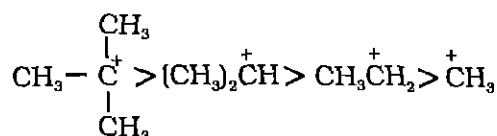
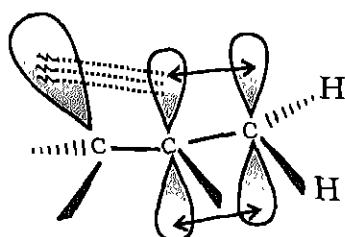
अतिसंयुग्मन एक सामान्य स्थायीकरण अन्योन्य क्रिया है। इसमें किसी असंतृप्त निकाय के परमाणु से सीधे वांछित ऐल्किल समूह के C–H आबंध अथवा असहभाजित p कक्षक वाले परमाणु के σ इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण हो जाता है। ऐल्किल समूह के C-H, आबंध के σ इलेक्ट्रॉन निकटवर्ती असंतृप्त निकाय अथवा असहभाजित p कक्षक के साथ आंशिक संयुग्मन (Partial Conjugation) दर्शाते हैं। अतिसंयुग्मन एक स्थायी प्रभाव है।

अतिसंयुग्मन को समझने के लिए हम $CH_3\overset{+}{C}H_2$ (एथिल धनायन) का उदाहरण लेते हैं, जिसमें धनावेशित कार्बन पर एक रिक्त π कक्षक है। मेथिल समूह का एक C–H आबंध रिक्त π कक्षक के तल के सरेखण में हो जाता है, जिसके कारण C–H आबंध के इलेक्ट्रॉन रिक्त π कक्षक में विस्थानीकृत हो जाते हैं, जैसा चित्र 12.4 (क) में दर्शाया गया है।

चित्र 12.4 (क) एथिल धनायन में अतिसंयुग्मन दर्शाता कक्षक आरेख

इस प्रकार के अतिव्यापन से कार्बधनायन का स्थायित्व बढ़ जाता है, क्योंकि निकटवर्ती σ आबंध धनावेश के विस्थानीकरण में सहायता करता है।

$$H_3C-\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{H}\;H_2C=CH_2 \longleftrightarrow \overset{+}{H}\;H_2C=CH_2 \longleftrightarrow H_2C=CH_2\;H^+$$

सामान्यतया धनावेशित कार्बन से संयुक्त ऐल्किल समूहों की संख्या बढ़ने पर अतिसंयुग्मन अन्योन्य क्रिया अधिक होती

है, जिसके कारण कार्बधनायन का स्थायित्व बढ़ता है। विभिन्न कार्बधनायन के स्थायित्व का क्रम इस प्रकार है–

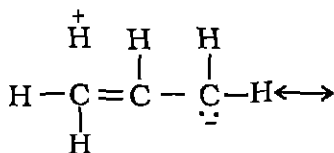
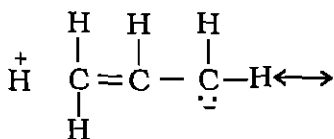
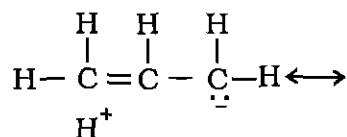
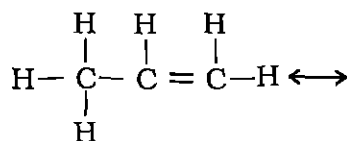
$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{\overset{+}{C}}}}} > (CH_3)_2\overset{+}{C}H > CH_3\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$$

ऐल्कीनों तथा ऐल्किलऐरीनों में भी अतिसंयुग्मन संभव है। ऐल्कीनों में अतिसंयुग्मन द्वारा इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण इस चित्र (12.4 ख) में दर्शाया गया है।

चित्र 12.4 (ख) प्रोपीन में अतिसंयुग्मन का कक्षक चित्र

अतिसंयुग्मन प्रभाव को समझने के कँई तरीके हैं। उनमें से एक तरीके में अनुनाद के कारण C–H आबंध में आंशिक आयनीकरण होना माना गया है।

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-H \longleftrightarrow$$

$$\underset{H^+}{H-\overset{H}{C}}=\overset{H}{C}-\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{C}}-H \longleftrightarrow$$

$$\overset{+}{H}\quad \underset{H}{\overset{H}{C}}=\overset{H}{C}-\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{C}}-H \longleftrightarrow$$

$$H-\underset{H}{\overset{\overset{+}{H}}{C}}=\overset{H}{C}-\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{C}}-H \longleftrightarrow$$

अतिसंयुग्मन आबंधरहित अनुनाद भी कहलाता है।

उदाहरण 12.19

$(CH_3)_3C^+$, $CH_3\overset{+}{C}H_2$ की अपेक्षा अधिक स्थायी क्यों है और $^+CH_3$ का स्थायित्व न्यूनतम क्यों है?

हल

$(CH_3)_3C^+$ में नौ (C–H) बंध होने के कारण उसमें अतिसंयुग्मन अन्योन्य क्रिया की मात्रा $CH_3\overset{+}{C}H_2$ की तुलना में काफी अधिक होती है। $^+CH_3$ में रिक्त p कक्षक C – H आबंध के तल के लंबवत होने के कारण इसके साथ अतिव्यापन नहीं कर सकते हैं। अतः $^+CH_3$ में अतिसंयुग्मन नहीं होता है।

12.7.10 कार्बनिक अभिक्रियाएँ और उनकी क्रियाविधियाँ

कार्बनिक अभिक्रियाओं को निम्नलिखित वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है–

(i) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

(ii) संकलन अभिक्रियाएँ

(iii) विलोपन अभिक्रियाएँ

(iv) पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ

आप इन अभिक्रियाओं के बारे में इस पुस्तक के एकक-13 एवं कक्षा XII में पढ़ेंगे।

12.8 कार्बनिक यौगिकों के शोधन की विधियाँ

किसी प्राकृतिक स्रोत से निष्कर्षण (Extraction) अथवा प्रयोगशाला में संश्लेषण के पश्चात् कार्बनिक यौगिक का शोधन (Purification) आवश्यक होता है। शोधन के लिए प्रयुक्त विभिन्न विधियों का चुनाव यौगिक की प्रकृति तथा उसमें उपस्थित अशुद्धियों के अनुसार किया जाता है।

शोधन के लिए साधारणतः निम्नलिखित विधियाँ उपयोग में लाई जाती हैं–

(i) ऊर्ध्वपातन (Sublimation)

(ii) क्रिस्टलन (Crystallisation)

(iii) आसवन (Distillation)

(iv) विभेदी निष्कर्षण (Differential Extraction) तथा

(v) वर्णलेखन (क्रोमेटोग्राफी, Chromotography)

अंततः यौगिक का गलनांक अथवा क्वथनांक ज्ञात करके उसकी शुद्धता की जाँच की जाती है। अधिकांश शुद्ध यौगिकों का गलनांक या क्वथनांक सुस्पष्ट, अर्थात् तीक्ष्ण होता है। शुद्धता की जाँच की नवीन विधियाँ विभिन्न प्रकार के वर्णलेखन तथा स्पेक्ट्रमिकी तकनीकों पर आधारित हैं।

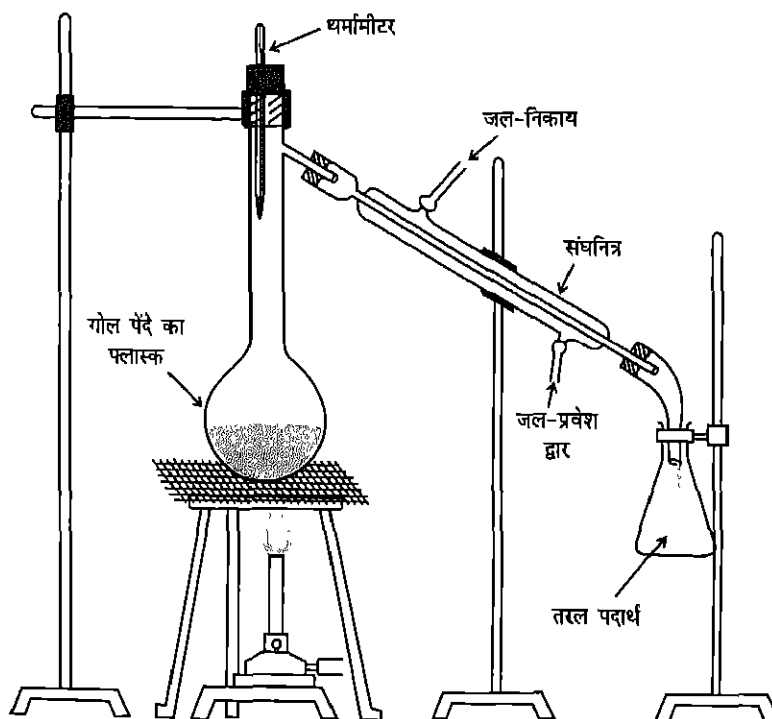
12.8.1 ऊर्ध्वपातन

आपने पूर्व में सीखा है कि कुछ ठोस पदार्थ गरम करने पर बिना द्रव अवस्था में आए, वाष्प में परिवर्तित हो जाते हैं। उपरोक्त सिद्धांत पर आधारित शोधन तकनीक को 'ऊर्ध्वपातन' कहते हैं। इसका उपयोग ऊर्ध्वपातनीय यौगिक का दूसरे विशुद्ध यौगिकों (जो ऊर्ध्वपातनीय नहीं होते) से पृथक् करने में होता है।

12.8.2 क्रिस्टलन

यह ठोस कार्बनिक पदार्थों के शोधन की प्रायः प्रयुक्त विधि है। यह विधि कार्बनिक यौगिक तथा अशुद्धि की किसी उपयुक्त विलायक में इनकी विलेयताओं में निहित अंतर पर आधारित होती है। अशुद्ध यौगिक को किसी ऐसे विलायक में घोलते हैं, जिसमें यौगिक सामान्य ताप पर अल्प-विलेय (Sparingly Soluble) होता है, परंतु उच्चतर ताप पर यथेष्ट मात्रा में वह घुल जाता है। तत्पश्चात् विलयन को इतना सांद्रित करते हैं कि वह लगभग संतृप्त (Saturate) हो जाए। विलयन को ठंडा करने पर शुद्ध पदार्थ क्रिस्टलित हो जाता है, जिसे निस्यंदन द्वारा पृथक् कर लेते हैं। निस्यंद (मात्र द्रव) में मुख्य रूप से अशुद्धियाँ तथा यौगिक की अल्प मात्रा रह जाती है। यदि यौगिक किसी एक विलायक में अत्यधिक विलेय तथा किसी अन्य विलायक में अल्प विलेय होता है, तब क्रिस्टलन उचित मात्रा में इन विलायकों की मिश्रण करके किया जाता है। सक्रियित काष्ठ कोयले (Achrated Charcoal) की सहायता से रंगीन अशुद्धियाँ निकाली जाती हैं। यौगिक तथा अशुद्धियों की विलेयताओं में कम अंतर होने की दशा में बार-बार क्रिस्टलन द्वारा शुद्ध यौगिक प्राप्त किया जाता है।

12.8.3 आसवन

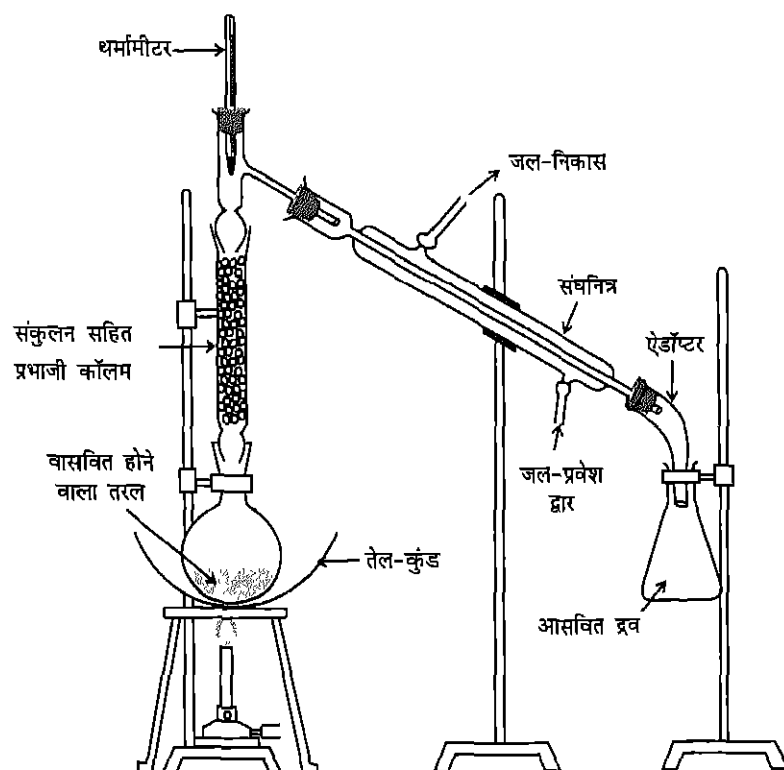
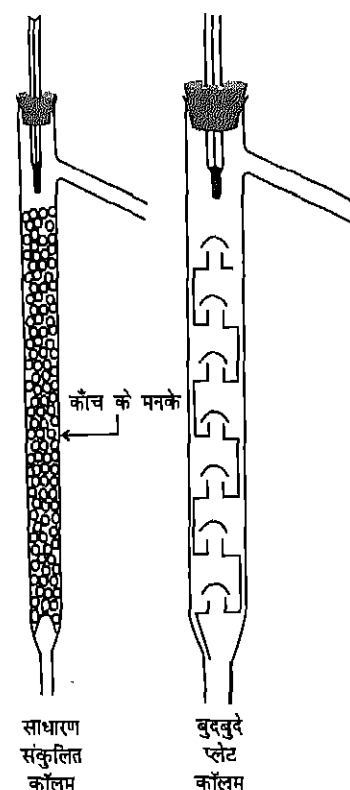
इस महत्त्वपूर्ण विधि की सहायता से (i) वाष्पशील (Volatile) द्रवों को अवाष्पशील अशुद्धियों एवं (ii) ऐसे द्रवों, जिनके क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर हो, को पृथक् कर सकते हैं। भिन्न क्वथनांकों वाले द्रव भिन्न ताप पर वाष्पित होते हैं। वाष्पों को ठंडा करने से प्राप्त द्रवों को अलग-अलग एकत्र कर लेते हैं। क्लोरोफार्म (क्वथनांक 334K) और ऐनिलीन (क्वथनांक 457K) को आसवन विधि द्वारा आसानी से पृथक् कर सकते हैं (चित्र 12.5)। द्रव-मिश्रण को गोल पेंदे वाले फ्लास्क में लेकर हम सावधानीपूर्वक गरम करते हैं। उबालने पर कम

चित्र 12.5 साधारण आसवन। पदार्थ की वाष्प को संघनित कर द्रव के शंक्वाकार फ्लास्क में एकत्र किया जाता है।

क्वथनांक वाले द्रव की वाष्प पहले बनती है। वाष्प को संघनित्र की सहायता से संघनित करके प्राप्त द्रव को ग्राही में एकत्र कर लेते हैं। उच्च क्वथनांक वाले घटक के वाष्प बाद में बनते हैं। इनमें संघनन से प्राप्त द्रव को दूसरे ग्राही में एकत्र कर लेते हैं।

प्रभाजी आसवन : दो द्रवों के क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर न होने की दशा में उन्हें साधारण आसवन द्वारा पृथक् नहीं किया जा सकता। ऐसे द्रवों के वाष्प इसी ताप परास में बन जाते हैं तथा साथ-साथ संघनित हो जाते हैं। ऐसी दशा में प्रभाजी आसवन की तकनीक का उपयोग किया जाता है। इस तकनीक में गोल पेंदे वाले फ्लास्क के मुख में लगे हुए प्रभाजी कॉलम से द्रव मिश्रण की वाष्प को प्रवाहित करते हैं (चित्र 12.6)।

उच्चतर क्वथनांक वाले द्रव के वाष्प निम्नतर क्वथनांक वाले द्रव के वाष्प की तुलना में पहले संघनित होती है। इस प्रकार प्रभाजी कॉलम में ऊपर उठने वाले वाष्प में अधिक वाष्पशील पदार्थ की मात्रा अधिक होती जाती है। प्रभाजी कॉलम के शीर्ष तक पहुँचते-पहुँचते वाष्प में मुख्यतः अधिक वाष्पशील अवयव ही रह जाता है। विभिन्न डिज़ाइन एवं आकार के प्रभाजी कॉलम चित्र 12.7 में दिखाए गए हैं। प्रभाजी कॉलम ऊपर उठती वाष्प तथा नीचे गिरते द्रव के बीच ऊष्मा-विनिमय के लिए कई पृष्ठ (Surface) उपलब्ध कराता है। प्रभाजी कॉलम में संघनित द्रव ऊपर उठती वाष्प से ऊष्मा लेकर पुनः वाष्पित हो जाता है। इस प्रकार वाष्प में कम क्वथनांक वाले द्रव की मात्रा बढ़ती जाती है। इस तरह की क्रमिक आसवन श्रेणी के उपरांत निम्नतर क्वथनांक वाले अवयव के शुद्ध वाष्प कॉलम के शीर्ष पर पहुँचते हैं। संघनित्र में संघनित होकर यह शुद्ध द्रव के रूप में ग्राही में एकत्र कर ली जाती है। क्रमिक आसवन श्रेणी के उपरांत आसवन फ्लास्क के शेष द्रव में उच्चतर क्वथनांक वाले द्रव की मात्रा बढ़ती जाती है। प्रत्येक क्रमिक संघनन तथा वाष्पन को **सैद्धांतिक प्लेट (Theoretical Plate)** कहते हैं। व्यापारिक स्तर पर उपयोग के लिए सैकड़ों प्लेटों वाले कॉलम उपलब्ध हैं।

प्रभाजी आसवन का एक तकनीकी उपयोग पेट्रोलियम उद्योग में कच्चे तेल के विभिन्न प्रभाजों को पृथक् करने में किया जाता है।

निम्न दाब पर आसवन : यह विधि उन द्रवों के शोधन के लिए प्रयुक्त की जाती है, जिनके क्वथनांक अति उच्च होते हैं

चित्र 12.6 प्रभाजी आसवन निम्न क्वथन प्रभाज की वाष्प कॉलम के शीर्ष तक पहले पहुँचती है। तत्पश्चात् उच्च क्वथन की वाष्प पहुँचती है।

चित्र 12.7 विभिन्न प्रकार के प्रभाजी कॉलम

अथवा जो अपने क्वथनांक या उनसे भी कम ताप पर अपघटित हो जाते हैं। ऐसे द्रवों के पृष्ठ पर दाब कम करके उनके क्वथनांक से कम ताप पर उबाला जाता है। कोई भी द्रव उस ताप पर उबलता है, जिसपर उसका वाष्प दाब बाह्य दाब के समान होता है। दाब कम करने के लिए जल पंप अथवा निर्वात पंप का उपयोग किया जाता है (चित्र 12.8)। साबुन उद्योग में युक्त शेष लाई (Spent Lye) से ग्लिसरॉल पृथक् करने के लिए इस विधि का उपयोग किया जाता है।

भाप आसवन : यह तकनीक उन पदार्थों के शोधन के लिए प्रयुक्त की जाती है, जो भाप वाष्पशील हों, परंतु जल में अमिश्रणीय हों। भाप आसवन में अशुद्ध द्रव को फ्लास्क में गरम करते हुए इसमें भाप प्रवाहित की जाती है। भाप तथा वाष्पशील द्रव का मिश्रण संघनित कर एकत्र कर लिया जाता है। तत्पश्चात् द्रव तथा जल को पृथक्कारी कीप द्वारा पृथक् कर लेते हैं। भाप आसवन में कार्बनिक द्रव (p_1) तथा जल (p_2) के वाष्प दाब का योग वायुमंडलीय दाब (p) के समान होने पर द्रव उबलता है, अर्थात् $p = p_1 + p_2$। चूँकि p_1 का मान p से कम है, अतः द्रव अपने क्वथनांक की अपेक्षा निम्नतर ताप पर ही वाष्पित हो जाता है।

इस प्रकार जल तथा उसमें अविलेय पदार्थ का मिश्रण 373K के पास उससे निम्न ताप पर ही उबल जाता है। प्राप्त होने वाले पदार्थ तथा जल के मिश्रण को पृथक्कारी कीप की सहायता से अलग कर लेते हैं। ऐनिलीन को इस विधि की सहायता से ऐनिलीन जल के मिश्रण में से पृथक् किया जाता है (चित्र 12.9)।

12.8.4 विभेदी निष्कर्षण

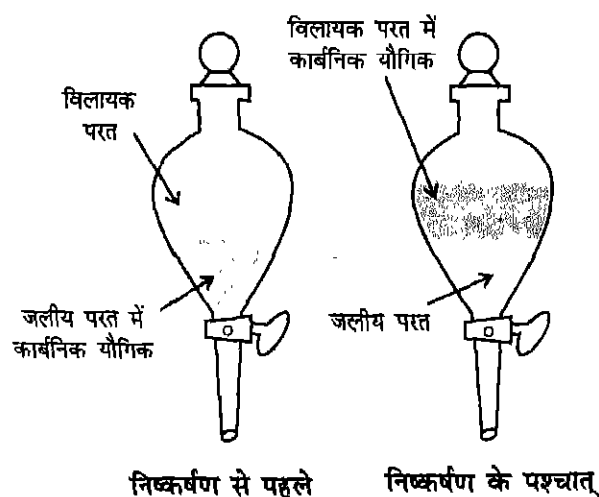
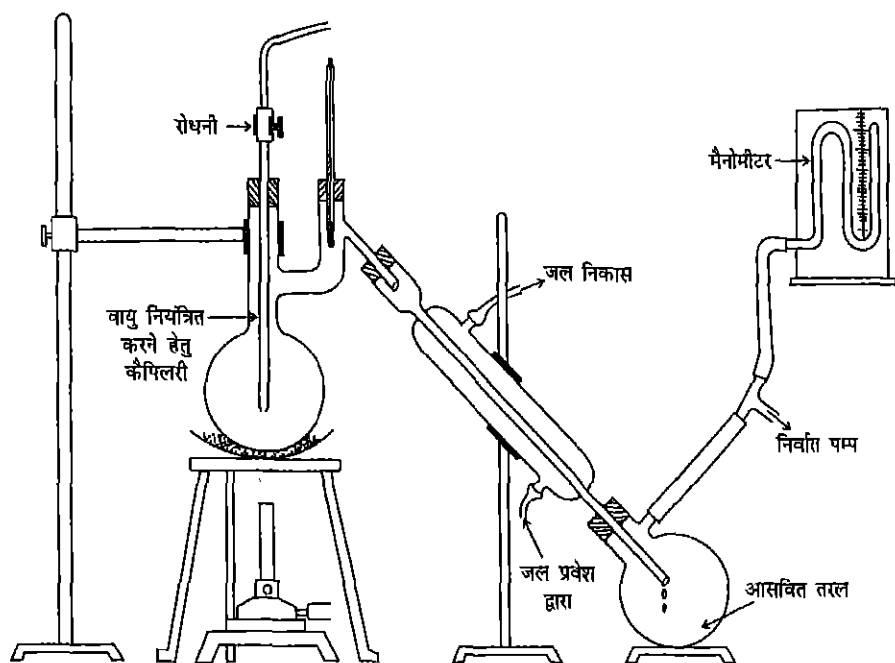
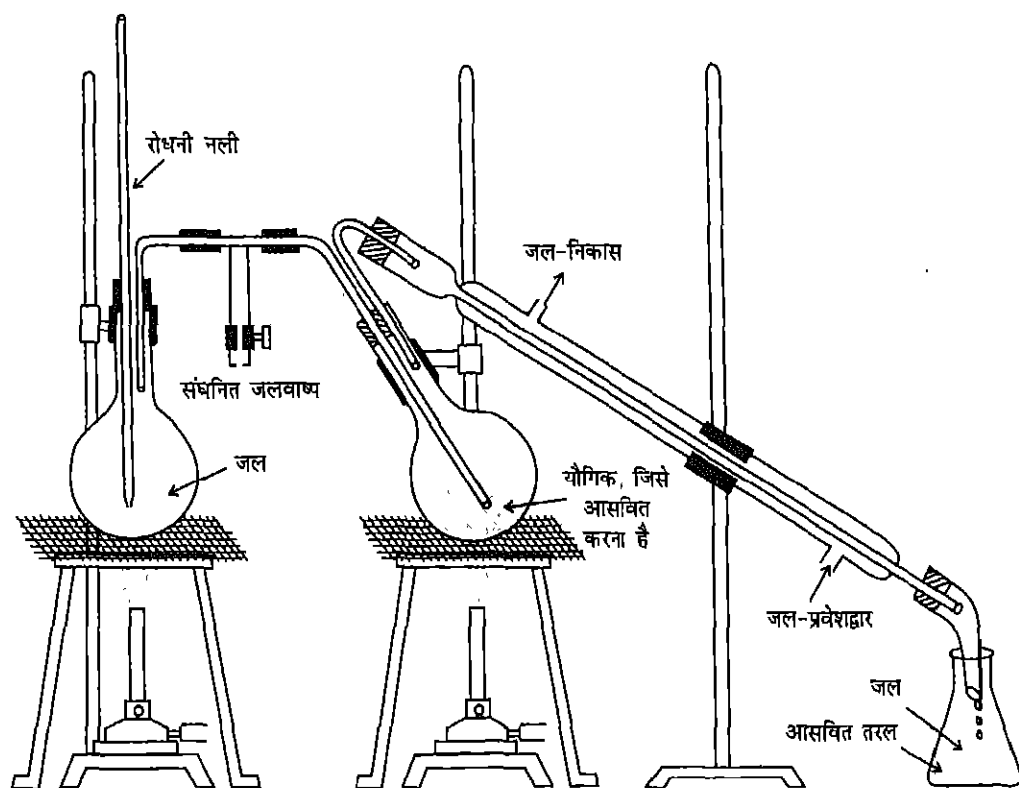
इस विधि की सहायता से कार्बनिक यौगिक को उसके जलीय विलयन में से ऐसे कार्बनिक विलायक द्वारा निष्कर्षित किया जाता है, जिसमें कार्बनिक यौगिक की विलेयता जल की अपेक्षा अधिक होती है। जलीय विलयन तथा कार्बनिक विलायक अमिश्रणीय होने चाहिए, ताकि वे दो परत बना सकें, जिन्हें पृथक्कारी कीप द्वारा पृथक् किया जा सके। तत्पश्चात् यौगिक के विलयन में से कार्बनिक विलायक को आसवन द्वारा दूर करके शुद्ध यौगिक प्राप्त कर लिया जाता है। विभेदी निष्कर्षण एक पृथक्कारी कीप में किया जाता है, जैसा चित्र 12.10 में दर्शाया गया है। कार्बनिक विलायक में यौगिक की विलेयता अल्प होने की दशा में इस विधि में विलायक की काफी मात्रा की आवश्यकता पड़ेगी। इस दशा में एक परिष्कृत तकनीक का उपयोग हम करते हैं, जिसे **सतत निष्कर्षण (Continous Extraction)** कहते हैं। इस तकनीक से उसी विलायक का उपयोग बार-बार होता है।

12.8.5 वर्णलेखन (क्रोमेटोग्रैफी)

'वर्णलेखन' (क्रोमेटोग्रैफी) शोधन की एक अत्यंत महत्त्वपूर्ण तकनीक है, जिसका उपयोग यौगिकों का शोधन करने में, किसी मिश्रण के अवयवों को पृथक् करने तथा यौगिकों की शुद्धता की जाँच करने के लिए विस्तृत रूप से किया जाता है। क्रोमेटोग्रैफी विधि का उपयोग सर्वप्रथम पादपों में पाए जाने वाले रंगीन पदार्थों को पृथक् करने के लिए किया गया था। 'क्रोमेटोग्रैफी' शब्द ग्रीक शब्द 'क्रोमा' (Chroma) से बना है, जिसका अर्थ है 'रंग'। इस तकनीक में सर्वप्रथम यौगिकों के मिश्रण को स्थिर प्रावस्था (Stationary Phase) पर अधिशोषित कर दिया जाता है। स्थिर प्रावस्था ठोस अथवा द्रव हो सकती है। इसके पश्चात् स्थिर प्रावस्था में से उपयुक्त विलायक, विलायकों के मिश्रण अथवा गैस को धीरे-धीरे प्रवाहित किया जाता है। इस प्रकार मिश्रण के अवयव क्रमशः एक-दूसरे से पृथक् हो जाते हैं। गति करनेवाली प्रावस्था को 'गतिशील प्रावस्था' (Mobile Phase) कहते हैं।

अंतर्ग्रस्त सिद्धांतों के आधार पर वर्णलेखन को विभिन्न वर्गों में वर्गीकृत किया गया है। इनमें से दो हैं-

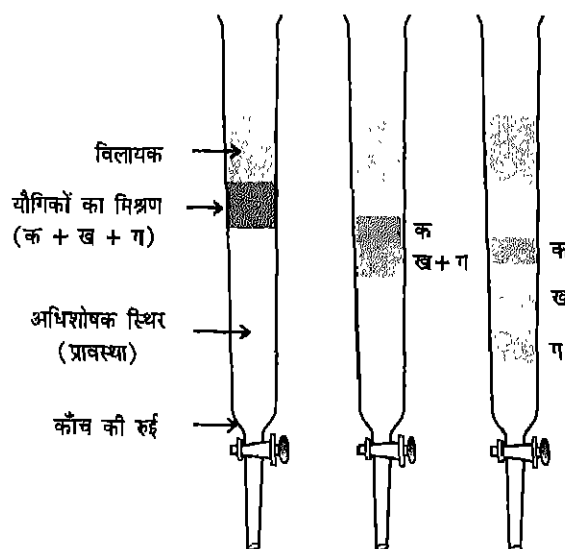
(क) अधिशोषण-वर्णलेखन (Adsorption Chromatography)

(ख) वितरण-वर्णलेखन (Partition Chromatography)

चित्र 12.10 विभेदी निष्कर्षण। अवयवों का पृथक्करण विलेयता में अंतर पर आधारित होता है।

चित्र 12.8 कम दाब पर आसवन। निम्न दाब पर द्रव अपने क्वथनांक की अपेक्षा निम्न ताप पर उबलने लगता है।

चित्र 12.9 भाप आसवन। भाप वाष्पशील अवयव वाष्पीकृत होकर संघनित्र में संघनित होता है। तब द्रव को शंक्वाकार फ्लास्क में एकत्र कर लिया जाता है।

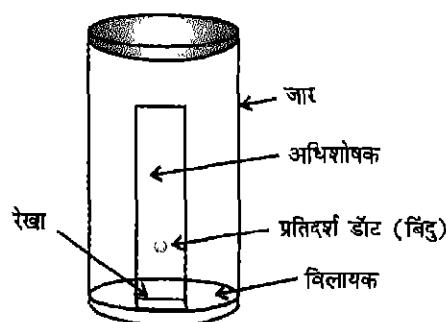
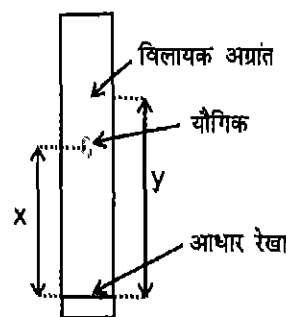
(क) अधिशोषण-वर्णलेखन : यह इस सिद्धांत पर आधारित है कि किसी विशिष्ट अधिशोषक (Adsorbent) पर विभिन्न यौगिक भिन्न अंशों में अधिशोषित होते हैं। साधारणत: ऐलुमिना तथा सिलिका जेल अधिशोषक के रूप में प्रयुक्त किए जाते हैं। स्थिर प्रावस्था (अधिशोषक) पर गतिशील प्रावस्था प्रवाहित करने के उपरांत मिश्रण के अवयव स्थिर प्रावस्था पर अलग-अलग दूरी तय करते हैं। निम्नलिखित दो प्रकार की वर्णलेखन-तकनीकें हैं, जो विभेदी-अधिशोषण सिद्धांत पर आधारित हैं–

(क) कॉलम-वर्णलेखन, अर्थात् स्तंभ-वर्णलेखन (Column Chromatography)

(ख) पतली परत वर्णलेखन (Thin Layer Chromatography)

कॉलम वर्णलेखन : इस तकनीक में काँच की एक लंबी नली में अधिशोषक (स्थिर प्रावस्था) भरा जाता है। नली के निचले सिरे पर रोधनी लगी रहती है (चित्र 12.11)। यौगिक के मिश्रण को उपयुक्त विलायक की न्यूनतम मात्रा में घोलकर कॉलम के ऊपरी भाग में अधिशोषित कर देते हैं। तत्पश्चात् एक उपयुक्त निक्षालक (जो द्रव या द्रवों का मिश्रण होता है) को कॉलम में धीमी गति से नीचे की ओर बहने दिया जाता है। विभिन्न यौगिकों के अधिशोषण की मात्रा के आधार पर उनका आंशिक या पूर्ण पृथक्करण हो जाता है। अधिक अधिशोषित यौगिक कॉलम के ऊपर अधिक सरलता से अधिशेष रह जाते हैं, जबकि अन्य यौगिक कॉलम में विभिन्न दूरियों तक नीचे आ जाते हैं (चित्र 12.11)।

चित्र 12.11 कॉलम क्रोमेटोग्रैफी। किसी मिश्रण के अवयवों के पृथक्करण की विभिन्न स्थितियाँ।

पतली परत वर्णलेखन : पतली परत वर्णलेखन (थिन लेयर क्रोमेटोग्रैफी, टी.एल.सी.) एक अन्य प्रकार का अधिशोषण वर्णलेखन है। इसमें एक अधिशोषक की पतली परत पर मिश्रण के अवयवों का पृथक्करण होता है। इस तकनीक में काँच की उपयुक्त आमाप की प्लेट पर अधिशोषक (सिलिका जेल या ऐलुमिना) की पतली (लगभग 0.2 mm की) परत फैला दी जाती है। इसे 'पतली परत क्रोमेटोग्रैफी प्लेट' कहते हैं। मिश्रण के विलयन का छोटा-सा बिंदु प्लेट के एक सिरे से लगभग 2 cm ऊपर लगाते हैं। प्लेट को अब कुछ ऊँचाई तक विलायक से भरे एक बंद जार में खड़ा कर देते हैं। जिसे चित्र 12.12 (क)। निक्षालक जैसे-जैसे प्लेट पर आगे बढ़ता है, वैसे-वैसे मिश्रण के अवयव भी निक्षालक के साथ-साथ प्लेट पर आगे बढ़ते हैं, परंतु अधिशोषण की तीव्रता के आधार पर ऊपर बढ़ने की उनकी गति भिन्न होती है। इस कारण वे पृथक् हो जाते हैं। विभिन्न यौगिकों के सापेक्ष अधिशोषण को धारण-गुणक (Retention Factor), अर्थात् R_f मान द्वारा प्रदर्शित किया जाता है (12.12 ख)।

$$R_f = \frac{\text{आधार-रेखा से यौगिक के बढ़ने की दूरी } (x)}{\text{आधार-रेखा से विलायक अग्रांत की दूरी } (y)}$$

चित्र 12.12 (क) थिन लेयर क्रोमेटोग्रैफी में क्रोमेटोग्राम का विकसित होना।

चित्र 12.12 (ख) विकसित क्रोमेटोग्राम

रंगीन यौगिकों के बिंदुओं को प्लेट पर बिना किसी कठिनाई के देखा जा सकता है। परंतु रंगहीन एवं प्रतिदीप्त (Fluoresce) होने वाले यौगिकों के बिंदुओं को प्लेट पर पराबैंगनी प्रकाश के नीचे रखकर देखा जा सकता है। एक अन्य तकनीक में जार में कुछ आयोडीन के क्रिस्टल रखकर भी रंगहीन बिंदुओं को देखा जा सकता है। जो यौगिक आयोडीन अवशोषित करते हैं, उनके बिंदु भूरे दिखाई देने लगते हैं। कभी-कभी उपयुक्त अभिकर्मक के विलयन को प्लेट पर छिड़ककर भी बिंदुओं को देखा जाता है। जैसे–ऐमीनो अम्लों के बिंदुओं को प्लेट पर निनहाइड्रिन विलयन छिड़ककर देखते हैं।

वितरण क्रोमेटोग्रैफी : वितरण क्रोमेटोग्रैफी स्थिर तथा गतिशील प्रावस्थाओं के मध्य मिश्रण के अवयवों के सतत विभेदी वितरण पर आधारित है। कागज़ वर्णलेखन (Paper Chromatography) इसका एक उदाहरण है। इसमें एक विशिष्ट प्रकार का क्रोमेटोग्रैफी कागज़ का इस्तेमाल किया जाता है। इस कागज़ के छिद्रों में जल-अणु पाशित रहते हैं, जो स्थिर प्रावस्था का कार्य करते हैं।

क्रोमेटोग्रैफी कागज़ की एक पट्टी (Strip) के आधार पर मिश्रण का बिंदु लगाकर उसे जार में लटका देते हैं (चित्र 12.13)। जार में कुछ ऊँचाई तक उपयुक्त विलायक अथवा विलायकों का मिश्रण भरा होता है, जो गतिशील प्रावस्था का कार्य करता है। केशिका क्रिया के कारण पेपर की पट्टी पर विलायक ऊपर की ओर बढ़ता है तथा बिंदु पर प्रवाहित होता है। विभिन्न यौगिकों का दो प्रावस्थाओं में वितरण भिन्न-भिन्न होने के कारण वे अलग-अलग दूरियों तक आगे बढ़ते हैं। इस प्रकार विकसित पट्टी को 'क्रोमेटोग्राम' (Chromatogram) कहते हैं। पतली परत की भाँति पेपर की पट्टी पर विभिन्न बिंदुओं की स्थितियों को या तो पराबैंगनी प्रकाश के नीचे रखकर या उपयुक्त अभिकर्मक के विलयन को छिड़ककर हम देख लेते हैं।

12.9 कार्बनिक यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण

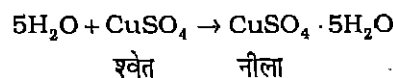
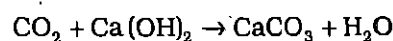
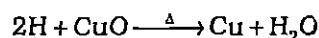
कार्बनिक यौगिकों में कार्बन तथा हाइड्रोजन उपस्थित रहते हैं। इनके अतिरिक्त इनमें ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फॉस्फोरस भी उपस्थित हो सकते हैं।

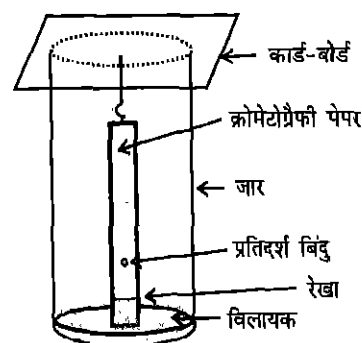
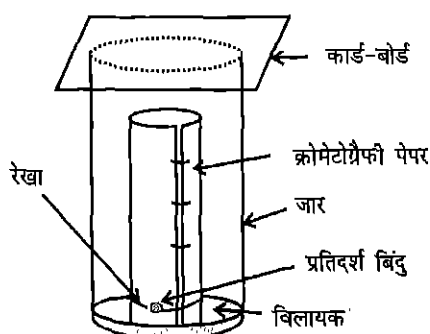
12.9.1 कार्बन तथा हाइड्रोजन की पहचान

इसके लिए यौगिक को कॉपर (II) ऑक्साइड के साथ गरम किया जाता है। यौगिक में उपस्थित कार्बन तथा हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड (जो चूने के पानी को दूधिया कर देती है) तथा जल (जो निर्जल कॉपर सल्फेट को नीला कर देता है) में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$2H + CuO \xrightarrow{\Delta} Cu + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

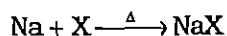
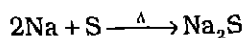
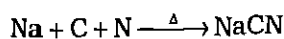
$$\underset{\text{श्वेत}}{5H_2O + CuSO_4} \rightarrow \underset{\text{नीला}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$$

12.9.2 अन्य तत्त्वों की पहचान

किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फॉस्फ़ोरस की पहचान **'लैसें-परीक्षण' (Lassaigne's Test)** द्वारा की जाती है। यौगिक को सोडियम धातु के साथ संगलित करने पर ये तत्त्व सहसंयोजी रूप से

चित्र 12.13 कागज़ क्रोमेटोग्रैफी। दो भिन्न आकृतियों का क्रोमेटोग्रैफी पेपर।

आयनिक रूप में परिवर्तित हो जाते हैं। इनमें निम्नलिखित अभिक्रियाएँ होती हैं–

$$Na + C + N \xrightarrow{\Delta} NaCN$$

$$2Na + S \xrightarrow{\Delta} Na_2S$$

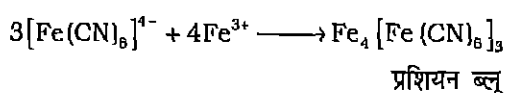
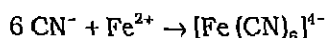
$$Na + X \xrightarrow{\Delta} NaX$$

(X = Cl, Br अथवा I)

C, N, S तथा X कार्बनिक यौगिक में उपस्थित तत्त्व हैं। सोडियम संगलन से प्राप्त अवशेष को आसुत जल के साथ उबालने पर सोडियम सायनाइड सल्फाइड तथा हैलाइड जल में घुल जाते हैं। इस निष्कर्ष को 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' (Sodium Fusion Extract) कहते हैं।

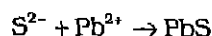
(क) नाइट्रोजन का परीक्षण

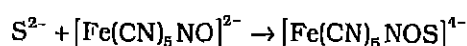
सोडियम संगलन निष्कर्ष को आयरन (II) सल्फेट के साथ उबालकर विलयन को सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत किया जाता है। प्रशियन ब्लू (Prussian Blue) रंग का बनना नाइट्रोजन की उपस्थिति निश्चित करता है। सोडियम सायनाइड आयरन (II) सल्फेट के साथ अभिक्रिया करके सोडियम हैक्सासायनोफैरेट (II) बनाता है। सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर कुछ आयरन (II) आयरन (III) में ऑक्सीकृत हो जाता है। यह सोडियम हैक्सासायनोफेरेट (II) के साथ अभिक्रिया करके आयरन (III) हैक्सासायनोफैरेट (II) (फेरिफेरोसायनाइड) बनाता है, जिसका रंग प्रशियन ब्लू होता है।

$$6\,CN^- + Fe^{2+} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

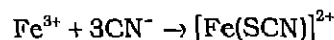
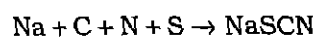
$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} \longrightarrow \underset{\text{प्रशियन ब्लू}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$$

(ख) सल्फर का परीक्षण

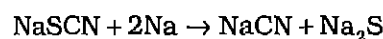
(i) सोडियम संगलन निष्कर्ष को ऐसीटिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत कर लैड ऐसीटेट मिलाने पर यदि लैड सल्फाइड का काला अवक्षेप बने, तो सल्फर की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

$$S^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow \underset{\text{काला}}{PbS}$$

(ii) सोडियम संगलन निष्कर्ष को सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड के साथ अभिकृत करने पर बैगनी रंग का बनना भी सल्फर की उपस्थिति को दर्शाता है।

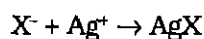
$$S^{2-} + [Fe(CN)_5NO]^{2-} \rightarrow \underset{\text{बैगनी}}{[Fe(CN)_5NOS]^{4-}}$$

कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन तथा सल्फर – दोनों ही जब उपस्थित हों, तब सोडियम थायोसायनेट बनता है, जो आयरन (II) सल्फेट के साथ गरम करने पर रक्त की भाँति लाल रंग उत्पन्न करता है। मुक्त सायनाइट आयनों की अनुपस्थिति होने के कारण प्रशियन ब्लू रंग नहीं बनता है।

$$Na + C + N + S \rightarrow NaSCN$$

$$Fe^{3+} + 3CN^- \rightarrow \underset{\text{रक्त की भाँति लाल}}{[Fe(SCN)]^{2+}}$$

यदि सोडियम की अधिक मात्रा को सोडियम संगलन में लिया जाता है, तो सायनाइड तथा सल्फाइड आयनों में थायोसायनेट अपघटित हो जाता है। ये आयन अपने सामान्य परीक्षण देते हैं।

$$NaSCN + 2Na \rightarrow NaCN + Na_2S$$

(ग) हैलोजेनों का परीक्षण

सोडियम संगलन निष्कर्ष को नाइट्रिक अम्ल द्वारा अम्लीकृत कर उसमें सिल्वर नाइट्रेट मिलाया जाता है। तब अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में विलेय श्वेत अवक्षेप क्लोरीन की उपस्थिति को, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में अल्प-विलेय पीले अवक्षेप ब्रोमीन की उपस्थिति को तथा अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में अविलेय पीले अवक्षेप आयोडीन की उपस्थिति को दर्शाता है।

$$X^- + Ag^+ \rightarrow AgX$$

[X = Cl, Br या I]

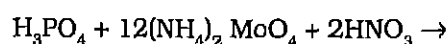
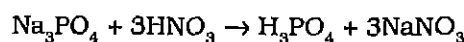
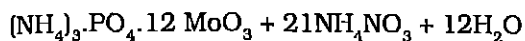
यौगिक में नाइट्रोजन अथवा सल्फर की उपस्थिति होने की स्थिति में उपर्युक्त परीक्षण के पूर्व सोडियम संगलन निष्कर्ष को नाइट्रिक अम्ल के साथ उबाला जाता है, ताकि सायनाइड अथवा सल्फाइड विघटित हो जाएँ, अन्यथा ये आयन हैलोजेनों के सिल्वर नाइट्रेट परीक्षण में बाधा उत्पन्न करते हैं।

(घ) फ़ॉस्फोरस का परीक्षण

ऑक्सीकारक (सोडियम परॉक्साइड) के साथ गरम करने पर यौगिक में उपस्थित फ़ॉस्फोरस, फॉस्फेट में परिवर्तित हो जाता है। विलयन को नाइट्रिक अम्ल के साथ उबालकर अमोनियम मॉलिब्डेट मिलाने पर पीला रंग अथवा अवक्षेप बनता है, जो फ़ॉस्फोरस की उपस्थिति को निश्चित करता है।

$$Na_3PO_4 + 3HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + 3NaNO_3$$

$$H_3PO_4 + \underset{\text{अमोनियम मॉलिब्डेट}}{12(NH_4)_2MoO_4} + 2HNO_3 \rightarrow$$

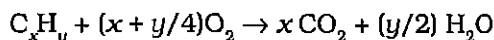
$(NH_4)_3.PO_4.12\ MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$

अमोनियम फ़ॉस्फोमॉलिब्डेट

12.10 मात्रात्मक विश्लेषण

कार्बनिक यौगिक में उपस्थित विभिन्न तत्त्वों के प्रतिशत-संयोजन का निर्धारण निम्नलिखित सिद्धांतों पर आधारित विधियों द्वारा किया जाता है।

12.10.1 कार्बन तथा हाइड्रोजन

कार्बन तथा हाइड्रोजन – दोनों तत्त्वों का आकलन एक ही प्रयोग द्वारा किया जाता है। कार्बनिक यौगिक की ज्ञात मात्रा को कॉपर (II) ऑक्साइड तथा ऑक्सीजन के आधिक्य में जलाने पर कार्बन और हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

$$C_xH_y + (x + y/4)O_2 \rightarrow x\,CO_2 + (y/2)\,H_2O$$

उत्पन्न जल की मात्रा ज्ञात करने के लिए मिश्रण को निर्जल कैल्सियम क्लोराइडयुक्त U नली में से प्रवाहित किया जाता है। इस श्रेणी में जुड़ी दूसरी U नली में सांद्र पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन लेते हैं, जिसमें कार्बन हाइड्रॉक्साइड अवशोषित होती है (चित्र 12.14)। कैल्सियम क्लोराइड तथा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलेयनों के द्रव्यमानों में वृद्धि से क्रमशः जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड की मात्राएँ ज्ञात हो जाती हैं। इनसे कार्बन तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतता की गणना की जा सकती है।

यदि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान m ग्राम और बननेवाले जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड के द्रव्यमान क्रमशः m_1 तथा m_2 ग्राम हैं।

$$\text{कार्बन का प्रतिशत} = \frac{12 \times m_2 \times 100}{44 \times m}$$

$$\text{हाइड्रोजन का प्रतिशत} = \frac{2 \times m_1 \times 100}{18 \times m}$$

उदाहरण 12.20

0.246 g कार्बनिक यौगिक के पूर्ण दहन के फलस्वरूप 0.198 g कार्बन डाइऑक्साइड तथा 0.1014 g जल प्राप्त होते हैं। यौगिक में कार्बन तथा हाइड्रोजन की प्रतिशतताओं की गणना कीजिए।

हल

$$\text{कार्बन की प्रतिशत-मात्रा} = \frac{12 \times 0.198 \times 100}{44 \times 0.246} = 21.95\%$$

$$\text{हाइड्रोजन की प्रतिशत-मात्रा} = \frac{2 \times 0.1014 \times 100}{18 \times 0.246} = 4.58\%$$

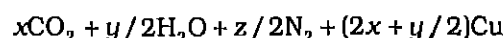
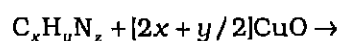
12.10.2 नाइट्रोजन

नाइट्रोजन के आकलन की दो विधियाँ हैं–

(i) ड्यूमा विधि (Duma Method) तथा

(ii) कैल्डॉल विधि (Kjeldahl's Method)

(i) ड्यूमा विधि : नाइट्रोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक को कार्बन डाइऑक्साइड के वातावरण में कॉपर ऑक्साइड के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन मुक्त होती है। कार्बन तथा हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड एवं जल में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$C_xH_yN_z + [2x + y/2]CuO \rightarrow$$
$$xCO_2 + y/2H_2O + z/2N_2 + (2x + y/2)Cu$$

अल्प मात्रा में बने नाइट्रोजन ऑक्साइडों को गरम कॉपर तार पर प्रवाहित कर नाइट्रोजन में अपचयित कर दिया जाता है।

इस प्रकार प्राप्त गैसीय मिश्रण को हाइड्रॉक्साइड पोटैशियम के जलीय विलयन पर एकत्र कर लिया जाता है। कार्बन

चित्र 12.14 कार्बन तथा हाइड्रोजन का आकलन पदार्थ के ऑक्सीकरण के फलस्वरूप बना जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड U नली में लिये गए क्रमशः निर्जल कैल्सियम क्लोराइड और पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में अवशोषित किए जाते हैं।

डाइऑक्साइड पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा अवशोषित हो जाती है। नाइट्रोजन अंशांकित नली (Graduated Tube) के ऊपरी भाग में एकत्र हो जाती है (चित्र 12.15)।

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = $m\,g$

एक नाइट्रोजन का आयतन = V_1 mL

कक्ष का ताप = T_1 K

मानक ताप तथा दाब (STP) पर नाइट्रोजन का आयतन

$$= \frac{P_1V_1 \times 273}{760 \times T_1}$$

(माना कि इसका मान V mL है)

P_1 तथा V_1 क्रमशः नाइट्रोजन के दाब तथा आयतन हैं। P_1 दाब, जिसपर नाइट्रोजन एकत्र की गई है, वायुमंडलीय दाब से भिन्न है। P_1 का मान इस संबंध द्वारा प्राप्त किया जाता है–

P_1 = वायुमंडलीय दाब-जलीय तनाव

STP पर 22400 mL N_2 का द्रव्यमान 28g है

अतः STP पर V mL N_2 का द्रव्यमान $= \frac{28 \times V}{22400} g$

नाइट्रोजन की प्रतिशतता $= \frac{28 \times V \times 100}{22400 \times m}$

उदाहरण 12.12

नाइट्रोजन अणुमापन की ड्यूमा विधि में 0.3 g कार्बनिक यौगिक 300K ताप तथा 715 mm दाब पर 50 mL नाइट्रोजन देता है। यौगिक में नाइट्रोजन के प्रतिशत की गणना कीजिए (300 K ताप पर जलीय तनाव = 15 mm)।

हल

300 K ताप तथा 715 mm पर एकत्र नाइट्रोजन का आयतन = 50 mL

वास्तविक दाब = 715 – 15 = 700 mm

STP पर नाइट्रोजन का आयतन $= \frac{273 \times 700 \times 50}{300 \times 760}$

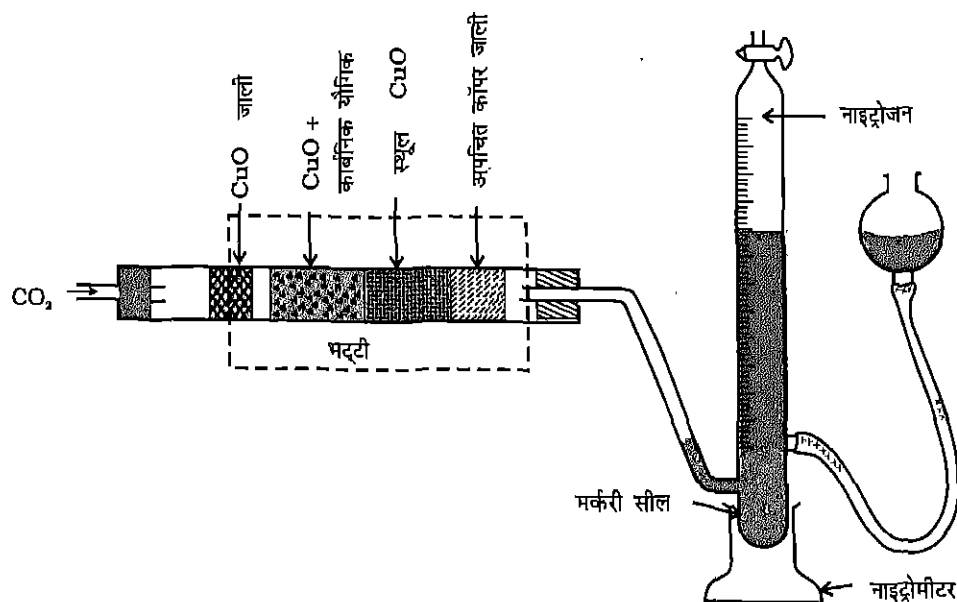
= 41.9 mL

22400 mL नाइट्रोजन का STP पर भार = 28 g

अतः 41.9 mL का नाइट्रोजन का STP पर द्रव्यमान

$$= \frac{28 \times 41.9}{22400} g$$

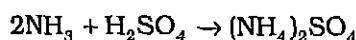
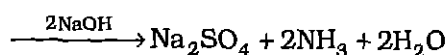
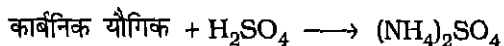
नाइट्रोजन की प्रतिशतता

$$= \frac{28 \times 41.9 \times 100}{22400 \times 0.3} = 17.46\%$$

चित्र 12.15 ड्यूमा विधि। कार्बनिक यौगिक को CO_2 गैस की उपस्थिति में Cu(II) ऑक्साइड के साथ गरम करने पर नाइट्रोजन गैस उत्पन्न होती है। गैसों के मिश्रण को पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में से प्रवाहित किया जाता है, जहाँ CO_2 अवशोषित हो जाती है तथा नाइट्रोजन का आयतन माप लिया जाता है।

(ii) कैल्डॉल विधि : इस विधि में नाइट्रोजनयुक्त यौगिक को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है। फलस्वरूप यौगिक की नाइट्रोजन, अमोनियम सल्फेट में परिवर्तित हो जाती है। तब प्राप्त अम्लीय मिश्रण को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के आधिक्य के साथ गरम करने पर अमोनिया मुक्त होती है, जिसे मानक सल्फ्यूरिक अम्ल विलयन के ज्ञात आयतन में अवशोषित कर लिया जाता है। तत्पश्चात् अवशिष्ट सल्फ्यूरिक अम्ल को क्षार के मानक विलयन द्वारा अनुमापित कर लिया जाता है। अम्ल की आरंभिक मात्रा और अभिक्रिया के बाद शेष मात्रा के बीच अंतर से अमोनिया के साथ अभिकृत अम्ल की मात्रा प्राप्त होती है।

कार्बनिक यौगिक $+ H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$

$$\xrightarrow{2NaOH} Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान $= m$ g

M मोलरतावाले H_2SO_4 का लिया गया आयतन $= V$ mL

अवशिष्ट H_2SO_4 के अनुमापन हेतु प्रयुक्त M मोलरता के NaOH का आयतन $= V_1$ mL

M मोलरता का V_1mL NaOH = M मोलरता का $V_1/2$mL H_2SO_4

M मोलरता का $(V - V_1/2)$mL H_2SO_4 = M मोलरता का $2(V - V_1/V_2)$ NH_3 विलयन

1M NH_3 विलयन के 1000 mL में उपस्थित NH_3 = 17 g या 14g नाइट्रोजन

1M NH_3 विलयन का $2(V - V_1/2)$ mL =

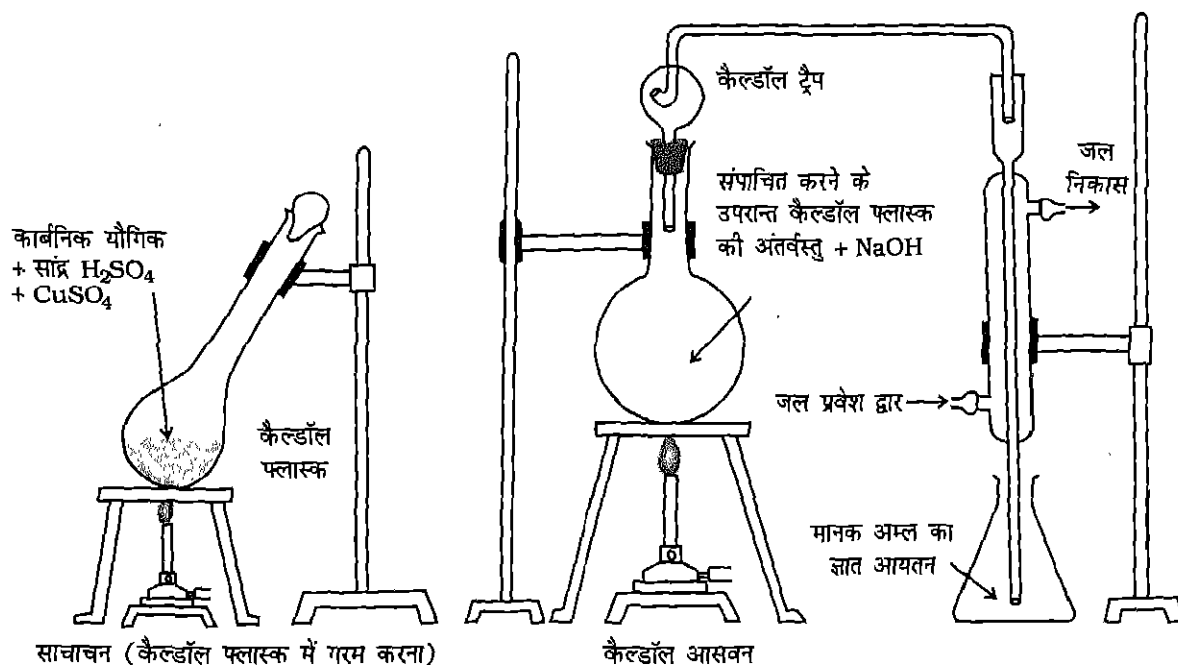
$$\frac{14 \times M \times 2\,(V - V_1/2)}{1000} g \text{ नाइट्रोजन}$$

$$\text{नाइट्रोजन की प्रतिशतता} = \frac{14 \times M \times 2\,(V - V_1/2)}{1000} \times \frac{100}{m}$$

$$= \frac{1.4 \times M \times 2\,(V - V_1/2)}{m}$$

नाइट्रोजनयुक्त नाइट्रो तथा ऐज़ो समूह और वलय में उपस्थित नाइट्रोजन (उदाहरणार्थ–पिरिडीन) में कैल्डॉल विधि लागू नहीं होती, क्योंकि इन परिस्थितियों में ये यौगिक नाइट्रोजन को अमोनियम सल्फेट में परिवर्तित नहीं कर सकते हैं।

उदाहरण 12.22

नाइट्रोजन आकलन की कैल्डॉल विधि में 0.5 g यौगिक में मुक्त अमोनिया 10 mL 1 M H_2SO_4 को उदासीन करती है। यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता ज्ञात करें।

चित्र 12.16 कैल्डॉल विधि-नाइट्रोजनयुक्त यौगिक को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर अमोनियम सल्फेट बनता है, जो NaOH द्वारा अभिकृत करने पर अमोनिया मुक्त करता है। इसे मानक अम्ल के ज्ञात आयतन में अवशोषित किया जाता है।

हल

1M 10 mL $H_2SO_4 \equiv$ 1M 20 mL NH_3

1000 mL 1M अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन = 14g

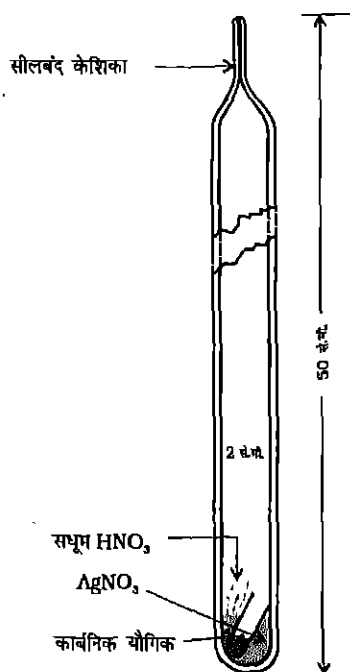
अतः 20 mL 1M अमोनिया में उपस्थित नाइट्रोजन

$= \frac{14 \times 20}{1000}$ नाइट्रोजन

अतः नाइट्रोजन की प्रतिशतता

$= \frac{14 \times 20 \times 100}{1000 \times 0.5} = 56.0\%$

12.10.3 हैलोजेन

कैरिअस विधि : कार्बनिक यौगिक की निश्चित मात्रा को कैरिअस नली (कठोर काँच की नली) में लेकर सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ भट्ठी में गरम किया जाता है (चित्र 12.17)। यौगिक में उपस्थित कार्बन तथा हाइड्रोजन इन परिस्थितियों में क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं, जबकि हैलोजेन संगत सिल्वर हैलाइड (AgX) में परिवर्तित हो जाता है।

चित्र 12.17 केरीयस विधि-हैलोजेनयुक्त कार्बनिक यौगिक को सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है।

अवक्षेप को छानकर सुखाने के बाद तौल लिया जाता है।

माना कि यौगिक का द्रव्यमान = m g

प्राप्त AgX का द्रव्यमान = m_1 g

1 मोल AgX में 1 मोल X की मात्रा उपलब्ध है।

m_1 g AgX में हैलोजेन का द्रव्यमान

$$= \frac{\text{X का परमाण्विक द्रव्यमान} \times m_1 g}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान}}$$

हैलोजेन की प्रतिशतता

$$= \frac{\text{X का परमाण्विक द्रव्यमान} \times m_1 \times 100}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान} \times m}$$

उदाहरण 12.3

हैलोजेन के आकलन की कैरिअस विधि में 0.15 g कार्बनिक यौगिक 0.12 g AgBr देता है। यौगिक में ब्रोमीन की प्रतिशतता ज्ञात कीजिए।

हल

AgBr का आण्विक द्रव्यमान = 108 + 80 = 188 g mol^{-1}

188 g AgBr में उपस्थित ब्रोमीन = 80 g

0.12 g AgBr में उपस्थित ब्रोमीन = $\frac{80 \times 0.12}{188}$ g

ब्रोमीन की प्रतिशतता =

$\frac{80 \times 0.12 \times 100}{188 \times 0.15} = 42.55\%$

12.10.4 सल्फर

कैरिअस नली में कार्बनिक यौगिक की ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल अथवा सोडियम परॉक्साइड के साथ गरम करने पर सल्फ्यूरिक अम्ल में सल्फर ऑक्सीकृत हो जाता है, जिसे बेरियम क्लोराइड के जलीय विलयन का आधिक्य मिलाकर हम बेरियम सल्फेट के रूप में अवक्षेपित कर लेते हैं। अवक्षेप को छानने, धोने और सुखाने के पश्चात् तौल लेते हैं। बेरियम सल्फेट के द्रव्यमान से सल्फर की प्रतिशतता ज्ञात की जा सकती है।

माना कि लिये गए कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

अतः बेरियम सल्फेट का द्रव्यमान = m_1 g

1 मोल $BaSO_4$ = 233 g $BaSO_4$ = 32 g सल्फर

$BaSO_4$ m_1g में सल्फर की मात्रा $= \frac{32 \times m_1 g}{233}$

सल्फर की प्रतिशतता $= \frac{32 \times m_1 \times 100}{233 \times m}$

उदाहरण 12.24

सल्फर आकलन में 0.157 g कार्बनिक यौगिक से 0.4813 g बेरियम सल्फेट प्राप्त हुआ। यौगिक में सल्फर की प्रतिशतता क्या है?

हल

$BaSO_4$ का आण्विक द्रव्यमान = 137 + 32 + 64 = 233g

233g $BaSO_4$ में उपस्थित सल्फर = 32g

0.4813g $BaSO_4$ में उपस्थित सल्फर

$= \frac{32 \times 0.4813}{233} g$

सल्फर की प्रतिशतता $= \frac{32 \times 0.4813 \times 100}{233 \times 0.157}$

= 42.10%

12.10.5 फ़ॉस्फोरस

कार्बनिक यौगिक की एक ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गरम करने पर उसमें उपस्थित फ़ॉस्फोरस, फ़ॉस्फोरिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है। इसे अमोनिया तथा अमोनियम मॉलिब्डेट मिलाकर अमोनियम फॉस्फ़टोमॉलिब्डेट, $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ के रूप में हम अवक्षेपित कर लेते हैं, अन्यथा फ़ॉस्फ़ोरिक अम्ल में मेग्नेसिया मिश्रण मिलाकर $MgNH_4PO_4$ के रूप में अवक्षेपित किया जा सकता है, जिसके ज्वलन से $Mg_2P_2O_7$ प्राप्त होता है।

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g और अमोनियम फॉस्फ़ोमॉलिब्डेट = m_1 g

$(NH_4)_3 PO_4 \cdot 12 MoO_3$ का मोलर द्रव्यमान=1877 g है।

फॉस्फोरस की प्रतिशतता $= \frac{31 \times m_1 \times 100}{1877 \times m}$ %

यदि फॉस्फोरस का $Mg_2P_2O_7$ के रूप में आकलन किया जाए तो, फॉस्फोरस की प्रतिशतता= $\frac{62 \times m_1 \times 100}{222 \times m}$ %

जहाँ $Mg_2P_2O_7$ का मोलर द्रव्यमान 222 u, लिये गए कार्बनिक पदार्थ का द्रव्यमान m, बने हुए $Mg_2P_2O_7$ का द्रव्यमान m_1 तथा $Mg_2P_2O_7$ यौगिक में उपस्थित दो फ़ॉस्फोरस परमाणुओं का द्रव्यमान 62 है।

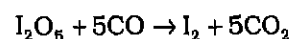
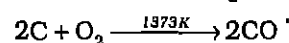
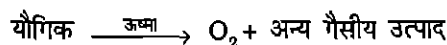
12.10.6 ऑक्सीजन

कार्बनिक यौगिक में ऑक्सीजन की प्रतिशतता की गणना कुल प्रतिशतता (100) में से अन्य तत्त्वों की प्रतिशतताओं के योग को घटाकर की जाती है। ऑक्सीजन का प्रत्यक्ष आकलन निम्नलिखित विधि से भी किया जा सकता है–

कार्बनिक यौगिक की एक निश्चित मात्रा नाइट्रोजन गैस के प्रवाह में गरम करके अपघटित की जाती हैं। ऑक्सीजन सहित उत्पन्न गैसीय मिश्रण को रक्त-तप्त कोक (Coke) पर प्रवाहित करने पर पूरी ऑक्सीजन कार्बन मोनोऑक्साइड में परिवर्तित हो जाती है। तत्पश्चात् गैसीय मिश्रण को ऊष्ण आयोडीन पेन्टाऑक्साइड (I_2O_5) में प्रवाहित करने पर कार्बन मोनोऑक्साइड कार्बन डाइऑक्साइड में ऑक्सीकृत हो जाती है और तब आयोडीन उत्पन्न होती है।

यौगिक $\xrightarrow{\text{ऊष्मा}}$ O_2 + अन्य गैसीय उत्पाद

$$2C + O_2 \xrightarrow{1373K} 2CO$$

$$I_2O_5 + 5CO \rightarrow I_2 + 5CO_2$$

ऑक्सीजन की प्रतिशतता का आकलन मुक्त कार्बन डाइऑक्साइड *अथवा आयोडीन की मात्रा से किया जा सकता है।*

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m g

कार्बन डाइऑक्साइड का द्रव्यमान = m_1 g

44g कार्बन डाइऑक्साइड में उपस्थित ऑक्सीजन = 32 g

m_1 g कार्बन डाइऑक्साइड में उपस्थित ऑक्सीजन $= \frac{32 \times m_1}{44} g$

ऑक्सीजन की प्रतिशतता $= \frac{32 \times m_1 \times 100}{44 \times m}$

आजकल कार्बनिक यौगिक में तत्त्वों का आकलन स्वचालित तकनीक की सहायता से पदार्थों की सूक्ष्म (माइक्रो) मात्रा लेकर करते हैं। यौगिकों में उपस्थित कार्बन, हाइड्रोजन तथा नाइट्रोजन तत्त्वों का आकलन CHN तत्त्व विश्लेषक (CHN Elemental Analyzer) से करते हैं। इस उपकरण में पदार्थ की माइक्रो मात्रा (1 – 3 mg) की आवश्यकता होती है तथा कुछ समय में इन तत्त्वों की प्रतिशतताएँ स्क्रीन पर आ जाती हैं। इन विधियों का विस्तृत विवरण इस पुस्तक के स्तर से ऊपर है।

सारांश

सहसंयोजक आबंधन के कारण बने कार्बनिक यौगिकों की संरचना तथा क्रियाशीलता-संबंधी मूलभूत सिद्धांतों पर इस एकक में हमने विचार किया। कार्बनिक यौगिकों में सहसंयोजी आबंधों की प्रकृति को **कक्षक संकरण की अवधारणा** से स्पष्ट किया जा सकता है, जिसके अनुसार कार्बन की संकरण-अवस्था sp^3, sp^2 तथा sp हो सकती है। ये क्रमशः मेथेन, एथीन तथा एथाइन में उपस्थित होती हैं। इस अवधारणा के आधार पर मेथेन की चतुष्फलकीय, एथीन की समतल तथा एथाइन की रैखीय आकृति को स्पष्ट किया जा सकता है। कार्बन का sp^3 कक्षक हाइड्रोजन के 1*s* कक्षक के साथ अतिव्यापन करके कार्बन-हाइड्रोजन (C–H) एकल (सिग्मा) आबंध बनाता है। इसी तरह दो कार्बन के sp^3 कक्षक परस्पर अतिव्यापित होकर कार्बन-कार्बन σ आबंध निर्मित करते हैं। दो निकटवर्ती कार्बन के असंकरित *p*-कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा पाई (π) आबंध बनाते हैं। कार्बनिक यौगिकों को कई संरचना-सूत्रों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। कार्बनिक यौगिक का त्रिविमीय सूत्र **'वैज'** एवं **'डेश'** द्वारा दर्शाया जाता है।

कार्बनिक यौगिकों को उनकी संरचना अथवा क्रियात्मक समूहों के आधार पर वर्गीकृत किया जा सकता है। **क्रियात्मक समूह** एक विशिष्ट तरीके से बंधित एक परमाणु या परमाणुओं का समूह है, जो यौगिकों के भौतिक एवं रासायनिक गुणों का निर्धारण करता है। कार्बनिक यौगिकों का नामांकरण IUPAC द्वारा बनाए गए नियमों के आधार पर किया जाता है। IUPAC नामांकरण में नाम और संरचना के बीच के सहसंबंध से पढ़ने वाले को संरचना बनाने में सहायता मिलती है।

क्रियाधारक अणु की संरचना, सहसंयोजक आबंध के विदलन, आक्रमणकारी अभिकर्मक, इलेक्ट्रॉन विस्थापन प्रभाव तथा अभिक्रिया की परिस्थितियों पर कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि आधारित होती है। इन कार्बनिक अभिक्रियाओं में आबंध-विदलन तथा आबंध-निर्माण होता है। सहसंयोजक आबंध का विदलन **विषमांश** तथा **समांश** तरीके से हो सकता है। विषमांश विदलन से **कार्बधनायन** अथवा **कार्बऋणायन** प्राप्त होता है, जबकि समांश विदलन से **मुक्त मूलक** उत्पन्न होते हैं। विषमांश-विदलन के माध्यम से संपन्न कार्बनिक अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन देनेवाले **नाभिकस्नेही** तथा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने वाले **इलेक्ट्रॉनस्नेही** अभिकारक भाग लेते हैं। **प्रेरणिक, अनुनाद, इलेक्ट्रोमेरी** तथा **अतिसंयुग्मन प्रभाव** कार्बन-कार्बन अथवा अन्य परमाणु स्थितियों में ध्रुवणता उत्पन्न करने में सहायक हो सकते हैं, जिससे कार्बन परमाणु अथवा अन्य परमाणुओं पर निम्न अथवा उच्च इलेक्ट्रॉन घनत्व वाले स्थान बन जाते हैं। कार्बनिक अभिक्रियाओं के मुख्य प्रकार हैं – **प्रतिस्थापन अभिक्रिया, संकलन अभिक्रिया, विलोपन** तथा **पुनर्विन्यास अभिक्रिया।**

किसी कार्बनिक यौगिक की संरचना ज्ञात करने के लिए उसका शोधन और गुणात्मक तथा मात्रात्मक विश्लेषण किया जाता है। शोधन की विशिष्ट विधियाँ, जैसे– ऊर्ध्वपातन, आसवन और विभेदी निष्कर्षण यौगिकों के एक या अधिक भौतिक गुणों में अंतर पर आधारित हैं। यौगिकों के पृथक्करण तथा शोधन के लिए **क्रोमेटोग्रैफी** एक अत्यधिक उपयोगी तकनीक है। इसे दो वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है: अधिशोषण क्रोमेटोग्रैफी तथा वितरण क्रोमेटोग्रैफी। अधिशोषण क्रोमेटोग्रैफी अधिशोषक पर मिश्रण के अवयवों के भिन्न अधिशोषण पर आधारित है। वितरण क्रोमेटोग्रैफी में स्थिर प्रावस्था और गतिक प्रावस्था के मध्य मिश्रण के अववयों का निरंतर वितरण होता है। यौगिक को शुद्ध अवस्था में प्राप्त करने के पश्चात् उसमें उपस्थित तत्त्वों के निर्धारण के लिए उसका गुणात्मक विश्लेषण किया जाता है। नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन तथा फ़ॉस्फोरस **लैंसे परीक्षण** द्वारा जाँचे जाते हैं। कार्बन तथा हाइड्रोजन की पहचान इन्हें क्रमश: कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में परिवर्तित करके की जाती है। नाइट्रोजन का आकलन ड्यूमा और कैल्डॉल विधियों द्वारा तथा हैलोजेनों को कैरिअस विधि द्वारा किया जाता है। सल्फर तथा फ़ॉस्फोरस को क्रमशः सल्फ्यूरिक तथा फ़ॉस्फोरिक अम्ल में ऑक्सीकृत करके आकलित किया जाता है। ऑक्सीजन की प्रतिशतता कुल प्रतिशतता में से अन्य तत्त्वों की प्रतिशतताओं के योग को घटाकर प्राप्त की जाती है।

अभ्यास

12.1 निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन की संकरण अवस्था बताइए–

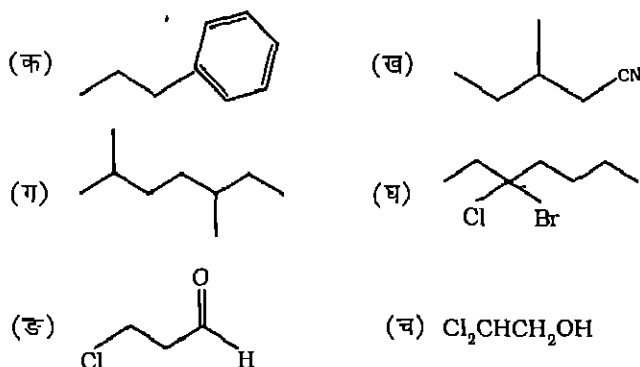
$CH_2 = C = O$, $CH_3CH = CH_2$, $(CH_3)_2CO$, $CH_2 = CH\,CN$, C_6H_6

12.2 निम्नलिखित अणुओं में σ तथा π आबंध दर्शाइए–

C_6H_6, C_6H_{12}, CH_2Cl_2, $CH_2 = C = CH_2$, $CH_3\,NO_2$, $HCONHCH_3$

12.3 निम्नलिखित यौगिकों के आबंध-रेखा-सूत्र लिखिए–

आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल, 2, 3– डाइमेथिल ब्यूटेनैल, हेप्टेन-4-ओन

12.4 निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए–

12.5 निम्नलिखित यौगिकों में से कौन सा नाम IUPAC पद्धति के अनुसार सही है?

(क) 2, 2-डाइएथिलपेंटेन अथवा 2-डाइमेथिलपेंटेन

(ख) 2, 4, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन अथवा 2, 5, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन

(ग) 2-क्लोरो-4-मेथिलपेंटेन अथवा 4-क्लोरो-2-मेथिलपेंटेन

(घ) ब्यूट-3-आइन-1-ऑल अथवा ब्यूट-4-ऑल-1-आइन

12.6 निम्नलिखित दो सजातीय श्रेणियों में से प्रत्येक के प्रथम पाँच सजातों के संरचना-सूत्र लिखिए–

(क) $H-COOH$ (ख) CH_3COCH_3 (ग) $H-CH=CH_2$

12.7 निम्नलिखित के संघनित और आबंध रेखा-सूत्र लिखिए तथा उनमें यदि कोई क्रियात्मक समूह हो, तो उसे पहचानिए–

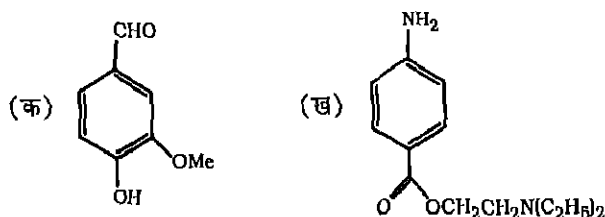
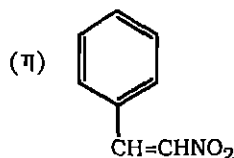
(क) 2, 2, 4 – ट्राइमेथिलपेंटेन

(ख) 2-हाइड्रॉक्सी-1, 2, 3-प्रोपेनट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल

(ग) हेक्सेनडाइऐल

12.8 निम्नलिखित यौगिकों में क्रियात्मक समूह पहचानिए–

(ग)

$CH=CHNO_2$

12.9 निम्नलिखित में से कौन अधिक स्थायी है तथा क्यों?

$O_2NCH_2CH_2O^-$ और $CH_3\,CH_2O^-$

12.10 π-निकाय से आबंधित होने पर ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉनदाता की तरह व्यवहार प्रदर्शित क्यों करते हैं? समझाइए।

12.11 निम्नलिखित यौगिकों की अनुनाद-संरचना लिखिए तथा इलेक्ट्रॉनों का विस्थापन मुड़े तीरों की सहायता से दर्शाइए–

(क) C_6H_5OH (ख) $C_6H_5NO_2$

(ग) $CH_3CH = CHCHO$ (घ) $C_6H_5 - CHO$

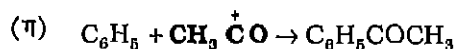
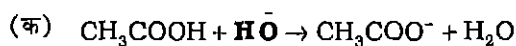
(ङ) $C_6H_5 - CH_2^+$ (च) $CH_3CH=CH\overset{+}{C}H_2$

12.12 इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा नाभिकस्नेही क्या हैं? उदाहरणसहित समझाइए।

12.13 निम्नलिखित समीकरणों में मोटे अक्षरों में लिखे अभिकर्मकों को नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही में वर्गीकृत कीजिए–

(क) $CH_3COOH + \mathbf{H\bar{O}} \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

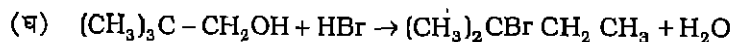
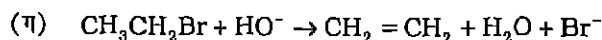
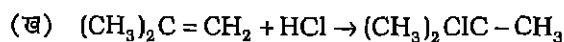
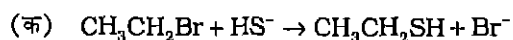
(ख) $CH_3COCH_3 + {}^-\mathbf{CN} \rightarrow (CH_3)_2C(CN)(OH)$

(ग) $C_6H_5 + \mathbf{CH_3\overset{+}{C}O} \rightarrow C_6H_5COCH_3$

12.14 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को वर्गीकृत कीजिए–

(क) $CH_3CH_2Br + HS^- \rightarrow CH_3CH_2SH + Br^-$

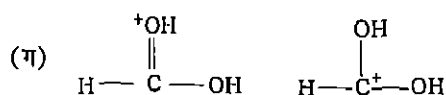
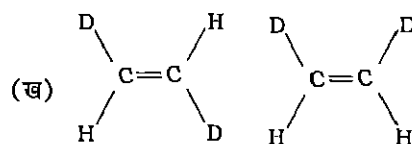
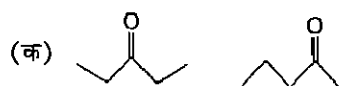
(ख) $(CH_3)_2C = CH_2 + HCl \rightarrow (CH_3)_2ClC - CH_3$

(ग) $CH_3CH_2Br + HO^- \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O + Br^-$

(घ) $(CH_3)_3C - CH_2OH + HBr \rightarrow (CH_3)_2CBr\,CH_2\,CH_3 + H_2O$

12.15 निम्नलिखित युग्मों में सदस्य-संरचनाओं के मध्य कैसा संबंध है? क्या ये संरचनाएँ संरचनात्मक या ज्यामितीय समावयव अथवा अनुनाद संरचनाएँ हैं?

(क) O O

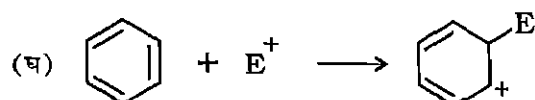
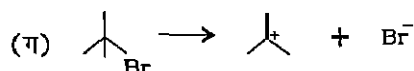
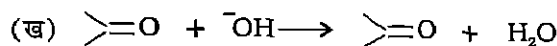
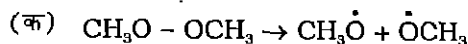
(ख)
```
D       H      D       D
 \     /        \     /
  C=C            C=C
 /     \        /     \
H       D      H       H
```

(ग) $H-\overset{^{+}OH}{\overset{\|}{C}}-OH$ $H-\overset{OH}{\overset{|}{C^+}}-OH$

12.16 निम्नलिखित आबंध विदलनों के लिए इलेक्ट्रॉन-विस्थापन को मुड़े तीरों द्वारा दर्शाइए तथा प्रत्येक विदलन को समांश अथवा विषमांश में वर्गीकृत कीजिए। साथ ही निर्मित सक्रिय मध्यवर्ती उत्पादों में मुक्त-मूलक, कार्बधनायन तथा कार्बऋणायन पहचानिए-

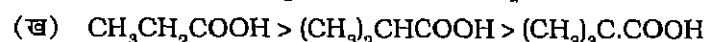
(क) $CH_3O-OCH_3 \rightarrow CH_3\dot{O} + \dot{O}CH_3$

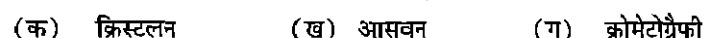
(ख) $>\!=O + {}^{-}OH \longrightarrow {}^{-}\!>\!=O + H_2O$

(ग) $(CH_3)_3C-Br \longrightarrow (CH_3)_3C^{+} + Br^{-}$

(घ) बेन्ज़ीन $+ E^{+} \longrightarrow$ (E युक्त, + आवेशित वलय)

12.17 निम्नलिखित कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता का सही क्रम कौन सा इलेक्ट्रॉन-विस्थापन वर्णित करता है? प्रेरणिक तथा इलेक्ट्रोमेरी प्रभावों की व्याख्या कीजिए-

(क) $Cl_3CCOOH > Cl_2CHCOOH > ClCH_2COOH$

(ख) $CH_3CH_2COOH > (CH_3)_2CHCOOH > (CH_3)_3C.COOH$

12.18 प्रत्येक का एक उदाहरण देते हुए निम्नलिखित प्रक्रमों के सिद्धांतों का संक्षिप्त विवरण दीजिए-

(क) क्रिस्टलन (ख) आसवन (ग) क्रोमेटोग्रैफी

12.19 ऐसे दो यौगिकों, जिनकी विलेयताएँ विलायक s, में भिन्न हैं, को पृथक् करने की विधि की व्याख्या कीजिए।

12.20 आसवन, निम्न दाब पर आसवन तथा भाप आसवन में क्या अंतर है? विवेचना कीजिए।

12.21 लैंसे-परीक्षण का रसायन-सिद्धांत समझाइए।

12.22 किसी कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन के आकलन की (i) ड्यूमा विधि तथा (ii) कैल्डॉल विधि के सिद्धांत की रूप-रेखा प्रस्तुत कीजिए।

12.23 किसी यौगिक में हैलोजेन, सल्फर तथा फ़ॉस्फोरस के आकलन के सिद्धांत की विवेचना कीजिए।

12.24 पेपर क्रोमेटोग्रैफी के सिद्धांत को समझाइए।

12.25 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' में हैलोजेन के परीक्षण के लिए सिल्वर नाइट्रेट मिलाने से पूर्व नाइट्रिक अम्ल क्यों मिलाया जाता है?

12.26 नाइट्रोजन, सल्फर तथा फ़ॉस्फोरस के परीक्षण के लिए सोडियम के साथ कार्बनिक यौगिक का संगलन क्यों किया जाता है?

12.27 कैल्सियम सल्फेट तथा कपूर के मिश्रण के अवयवों को पृथक् करने के लिए एक उपयुक्त तकनीक बताइए।

12.28 भाप-आसवन करने पर एक कार्बनिक द्रव अपने क्वथनांक से निम्न ताप पर वाष्पीकृत क्यों हो जाता है?

12.29 क्या CCl_4 सिल्वर नाइट्रेट के साथ गरम करने पर AgCl का श्वेत अवक्षेप देगा? अपने उत्तर को कारण सहित समझाइए।

12.30 किसी कार्बनिक यौगिक में कार्बन का आकलन करते समय उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड को अवशोषित करने के लिए पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का उपयोग क्यों किया जाता है?

12.31 सल्फर के लेड ऐसीटेट द्वारा परीक्षण में 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' को ऐसीटिक अम्ल द्वारा उदासीन किया जाता है, न कि सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा। क्यों?

12.32 एक कार्बनिक यौगिक में 69% कार्बन, 4.8% हाइड्रोजन तथा शेष ऑक्सीजन है। इस यौगिक के 0.20 g के पूर्ण दहन के फलस्वरूप उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल की मात्राओं की गणना कीजिए।

12.33 0.50 g कार्बनिक यौगिक को कैल्डॉल विधि के अनुसार उपचारित करने पर प्राप्त अमोनिया को 0.5 M H_2SO_4 के 50 mL में अवशोषित किया गया। अवशिष्ट अम्ल के उदासीनीकरण के लिए 0.5 M NaOH के 50 mL की आवश्यकता हुई। यौगिक में नाइट्रोजन प्रतिशतता की गणना कीजिए।

12.34 कैरिअस आकलन में 0.3780 g कार्बनिक क्लोरो यौगिक से 0.5740 g सिल्वर क्लोराइड प्राप्त हुआ। यौगिक में क्लोरीन की प्रतिशतता की गणना कीजिए।

12.35 कैरिअस विधि द्वारा सल्फर के आकलन में 0.468 g सल्फरयुक्त कार्बनिक यौगिक से 0.668 g बेरियम सल्फेट प्राप्त हुआ। दिए गए कार्बन यौगिक में सल्फर की प्रतिशतता की गणना कीजिए।

12.36 $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$, कार्बनिक यौगिक में $C_2 - C_3$ आबंध किन संकरित कक्षकों के युग्म से निर्मित होता है?

(क) $sp - sp^2$ (ख) $sp - sp^3$ (ग) $sp^2 - sp^3$ (घ) $sp^3 - sp^3$

12.37 किसी कार्बनिक यौगिक में लैंसे-परीक्षण द्वारा नाइट्रोजन की जाँच में प्रशियन ब्लू रंग निम्नलिखित में से किसके कारण प्राप्त होता है?

(क) $Na_4[Fe(CN)_6]$ (ख) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

(ग) $Fe_2[Fe(CN)_6]$ (घ) $Fe_3[Fe(CN)_6]_4$

12.38 निम्नलिखित कार्बधनायनों में से कौन सा सबसे अधिक स्थायी है?

(क) $(CH_3)_3C\overset{+}{C}H_2$ (ख) $(CH_3)_3\overset{+}{C}$

(ग) $CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2$ (घ) $CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$

12.39 कार्बनिक यौगिकों के पृथक्करण और शोधन की सर्वोत्तम तथा आधुनिकतम तकनीक कौन-सी है?

(क) क्रिस्टलन (ख) आसवन (ग) ऊर्ध्वपातन (घ) क्रोमेटोग्रैफी

12.40 $CH_3CH_2I + KOH\ (aq) \rightarrow CH_3CH_2OH + KI$ अभिक्रिया को नीचे दिए गए प्रकार में वर्गीकृत कीजिए–

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन (ख) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन

(ग) विलोपन (घ) संकलन

हाइड्रोकार्बन
HYDROCARBON

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- नामकरण की आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति के अनुसार हाइड्रोकार्बनों का नाम बता सकेंगे;
- ऐल्केन, एल्कीन, एल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के समावयवों की पहचान कर सकेंगे तथा उनकी संरचना लिख सकेंगे;
- हाइड्रोकार्बन के विरचन की विभिन्न विधियों के बारे में सीखेंगे;
- भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म के आधार पर ऐल्केन, एल्कीन, एल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों में विभेद कर सकेंगे;
- एथेन के विभिन्न संरूपणों (कॉन्फॉर्मेशनों) के आरेख बनाकर उनमें विभेद कर सकेंगे;
- हाइड्रोकार्बन की भूमिका का ऊर्जा के स्रोत के रूप में तथा अन्य औद्योगिक अनुप्रयोगों में महत्त्व बता सकेंगे;
- इलेक्ट्रॉनिक क्रियाविधि के आधार पर असममित एल्कीनों तथा एल्काइनों के संकलन उत्पादों के बनने का अनुमान कर सकेंगे;
- बेंजीन की संरचना का वर्णन, ऐरोमैटिकता एवं इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन-अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की व्याख्या कर सकेंगे;
- एकल प्रतिस्थापी बेंजीन वलय पर प्रतिस्थापियों के निर्देशात्मक प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे; तथा
- कैन्सरजन्यता तथा विषाक्तता के विषय में सीख सकेंगे।

हाइड्रोकार्बन ऊर्जा के प्रमुख स्रोत है।

हाइड्रोकार्बन पद स्वत: स्पष्ट है, जिसका अर्थ केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन के यौगिक है। हमारे दैनिक जीवन में हाइड्रोकार्बन का महत्त्वपूर्ण योगदान है। आप एलपीजी, सीएनजी आदि संक्षिप्त शब्दों से परिचित होंगे, जो ईंधन के रूप में उपयोग में लाए जाते हैं। एलपीजी द्रवित पेट्रोलियम गैस का, जबकि सीएनजी संघनित प्राकृतिक गैस का संक्षिप्त रूप है। आजकल दूसरा संक्षिप्त शब्द एलएनजी (द्रवित प्राकृतिक गैस) प्रचलन में है। यह भी ईंधन है, जो प्राकृतिक गैस के द्रवीकरण से प्राप्त होता है। पेट्रोलियम, जो भू-पर्पटी के नीचे पाया जाता है, के प्रभावी आसवन (fractional distillation) से पेट्रोल, डीजल तथा कैरोसिन प्राप्त होते हैं। कोल गैस, कोल के भंजक आसवन (destructive distillation) से प्राप्त होती है। प्राकृतिक गैसें तेल के कुओं की खुदाई के दौरान ऊपरी स्तर में पाई जाती है। संपीडन के पश्चात् प्राप्त गैसों को 'संपीडित प्राकृतिक गैस' कहते हैं। एलपीजी का उपयोग घरेलू ईंधन के रूप में होता है, जो सबसे कम प्रदूषण वाली गैस है। कैरोसिन का भी उपयोग घरेलू ईंधन के रूप में किया जाता है, लेकिन इससे कुछ प्रदूषण फैलता है। स्वचालित वाहनों को ईंधन के रूप में पेट्रोल, डीजल तथा सीएनजी की आवश्यकता होती है। पेट्रोल तथा सीएनजी से चलने वाले स्वचालित वाहन कम प्रदूषण फैलाते हैं। ये सभी ईंधन हाइड्रोकार्बन के मिश्रण होते हैं, जो ऊर्जा के स्रोत हैं। हाइड्रोकार्बन का उपयोग पॉलिथीन, पॉलिप्रोपेन, पॉलिस्टाइरीन आदि बहुलकों के निर्माण में किया जाता है। उच्च अणुभार वाले हाइड्रोकार्बनों का उपयोग पेन्ट में विलायक के रूप में और रंजक तथा औषधियों के निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ के रूप में भी किया जाता है।

अब आप दैनिक जीवन में हाइड्रोकार्बन के महत्त्वपूर्ण उपयोग को अच्छी तरह समझ गए हैं। इस एकक में हाइड्रोकार्बनों के बारे में और अधिक जानेंगे।

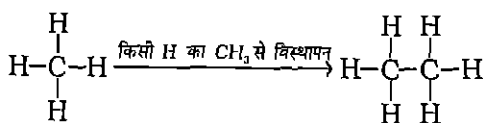
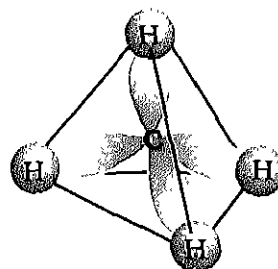
13.1 वर्गीकरण

हाइड्रोकार्बन विभिन्न प्रकार के होते हैं। कार्बन-कार्बन आबंधों की प्रकृति के आधार पर इन्हें मुख्यतः तीन समूहों में वर्गीकृत किया गया है– (1) संतृप्त, (2) असंतृप्त तथा (3) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन। संतृप्त हाइड्रोकार्बन में कार्बन-कार्बन तथा कार्बन-हाइड्रोजन एकल आबंध होते हैं। यदि विभिन्न कार्बन परमाणु आपस में एकल आबंध से जुड़कर विवृत शृंखला बनाते हैं, तो उन्हें 'ऐल्केन' कहते हैं, जैसाकि आप एकक-12 में पढ़ चुके हैं। दूसरी ओर यदि कार्बन परमाणु संवृत शृंखला या वलय का निर्माण करते हैं, तो उन्हें 'साइक्लोऐल्केन' कहा जाता है। असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों में कार्बन-कार्बन बहुआबंध जैसे द्विआबंध, त्रिआबंध या दोनों उपस्थित होते हैं। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन संवृत यौगिकों का एक विशेष प्रकार है। आप कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा हाइड्रोजन की एकल संयोजकता को ध्यान में रखते हुए (विवृत शृंखला या संवृत शृंखला) अनेक अणुओं के मॉडल बना सकते हैं। ऐल्केनों के मॉडल बनाने के लिए आबंधों के लिए टूथपिक तथा परमाणुओं के लिए प्लास्टिक की गेंदों का उपयोग हम कर सकते हैं। एल्कीन, एल्काइन तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के लिए स्प्रिंग मॉडल बनाए जा सकते हैं।

13.2 ऐल्केन

जैसा पहले बताया जा चुका है, ऐल्केन कार्बन-कार्बन एकल आबंधयुक्त संतृप्त विवृत शृंखला वाले हाइड्रोकार्बन है। मेथैन (CH_4) इस परिवार का प्रथम सदस्य है। मेथैन एक गैस है, जो कोयले की खानों तथा दलदली क्षेत्रों में पाई जाती है। अगर आप मेथैन के एक हाइड्रोजन परमाणु को कार्बन के द्वारा प्रतिस्थापित कर तथा हाइड्रोजन परमाणु की आवश्यक संख्या जोड़कर दूसरे कार्बन की चतुर्संयोजकता को संतुष्ट करते हैं, तो आपको क्या प्राप्त होगा? आपको C_2H_6 प्राप्त होगा। वह हाइड्रोकार्बन, जिसका अणुसूत्र C_2H_6 है, एथेन कहलाती है। अतः आप CH_4 के एक हाइड्रोजन परमाणु को $-CH_3$ समूह द्वारा प्रतिस्थापित करके C_2H_6 के रूप में प्राप्त कर सकते हैं।

इस प्रकार हाइड्रोजन को मेथिल (CH_3) समूह द्वारा प्रतिस्थापित करके आप अन्य कई ऐल्केन बना सकते हैं। इस प्रकार प्राप्त अणु C_3H_8, C_4H_{10} इत्यादि होंगे।

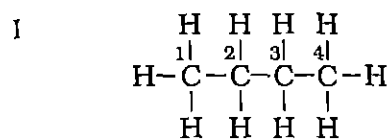
$$\mathrm{H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H} \xrightarrow{\text{किसी } H \text{ का } CH_3 \text{ से विस्थापन}} \mathrm{H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H}$$

ये हाइड्रोकार्बन सामान्य अवस्थाओं में निष्क्रिय होते हैं क्योंकि ये अम्लों और अन्य अभिकर्मकों से अभिक्रिया नहीं करते। अतः प्रारंभ में इन्हें पैराफिन (Parum=कम Affinis=क्रियाशील) कहते थे। क्या आप ऐल्केन परिवार या सजातीय श्रेणी (homologous series) के सामान्य सूत्र के बारे में कुछ अनुमान लगा सकते हैं। ऐल्केन का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} है, जहाँ n कार्बन परमाणुओं को तथा 2n + 2 हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या को प्रदर्शित करते हैं। क्या आप मेथैन की संरचना का स्मरण कर सकते हैं? संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (VSEPR) के अनुसार (एकक- 4 देखिए) मेथैन की चतुष्फलीय संरचना होती है (चित्र 13.1) जो बहुसमतलीय है जिसमें कार्बन परमाणु केंद्र में तथा चार हाइड्रोजन परमाणु समचतुष्फलक के चारों कोनों पर स्थित हैं। इस प्रकार प्रत्येक H–C का बंध कोण 109.5° होता है।

चित्र 13.1 मेथैन (CH_4) की चतुष्फलक संरचना

ऐल्केनों के चतुष्फलक आपस में जुड़े रहते हैं, जिनमें C-C तथा C-H आबंधों की लंबाइयाँ क्रमशः 154 pm और 112 pm होती हैं (एकक-12 देखिए)। आप पहले अध्ययन कर चुके हैं कि C-C तथा C-Hσ (सिग्मा) आबंध का निर्माण कार्बन परमाणु के संकरित sp^3 तथा हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s के समाक्षीय अतिव्यापन से होता है।

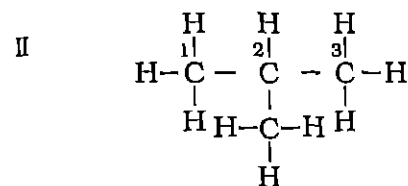
13.2.1 नाम पद्धति तथा समावयवता

एकक-12 में आप विभिन्न कार्बनिक यौगिकों की श्रेणियों की नाम पद्धति की बारे में अध्ययन कर चुके हैं। ऐल्केन में नाम पद्धति तथा समावयवता को कुछ और उदाहरणों द्वारा समझा जा सकता है। साधारण नाम कोष्ठक में दिए गए हैं। प्रथम तीन सदस्य मेथैन, एथेन तथा प्रोपेन में केवल एक संरचना पाई जाती है, जबकि उच्च ऐल्केनो में एक से अधिक संरचना भी हो सकती है। C_4H_{10} की संरचना लिखने पर चार कार्बन परमाणु आपस में सतत् शृंखला अथवा शाखित शृंखला के द्वारा जुड़े रहते हैं।

I

```
    H  H  H  H
    1| 2| 3| 4|
 H—C—C—C—C—H
    |  |  |  |
    H  H  H  H
```

ब्यूटेन (*n*- ब्यूटेन) (क्वथनांक 237 K) और

II

```
    H     H     H
    1|    2|    3|
 H—C  —  C  —  C—H
    |     |     |
    H  H—C—H    H
          |
          H
```

2-मेथिलप्रोपेन (आइसोब्यूटेन)
(क्वथनांक 261K)

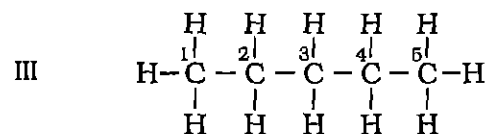
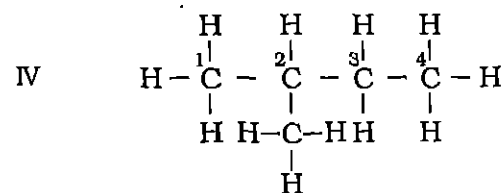
C_5H_{12} में आप किस प्रकार पाँच कार्बन तथा बारह हाइड्रोजन परमाणुओं को जोड़ सकते हैं? इन्हें तीन प्रकार से व्यवस्थित कर सकते हैं, जैसा संरचना *III-V* में दिखाया गया है।

III

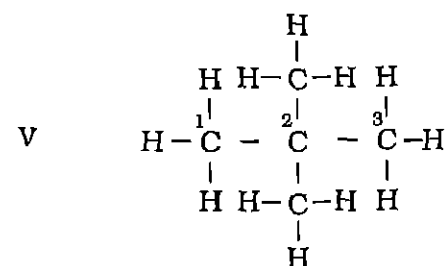
```
    H    H    H    H    H
    1|   2|   3|   4|   5|
 H—C  —C  —C  —C  —C—H
    |    |    |    |    |
    H    H    H    H    H
```

पेन्टेन (*n*- पेन्टेन)
(क्वथनांक 309 K)

IV

```
    H     H     H     H
    1|    2|    3|    4|
 H—C  —  C  —  C  —  C—H
    |     |     |     |
    H  H—C—H    H     H
          |
          H
```

2-मेथिलब्यूटेन (आइसोपेन्टेन)
(क्वथनांक 301K)

V

```
          H
          |
    H  H—C—H  H
    1|    2|    3|
 H—C  —  C  —  C—H
    |     |     |
    H  H—C—H    H
          |
          H
```

2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन (नियोपेन्टेन)
(क्वथनांक 282.5K)

संरचना I तथा II का अणु सूत्र समान है, किंतु क्वथनांक तथा अन्य गुणधर्म भिन्न हैं। इसी प्रकार संरचनाओं III, IV तथा V के अणु सूत्र समान हैं, किंतु क्वथनांक तथा गुणधर्म भिन्न हैं। संरचना I तथा II ब्यूटेन के समावयव हैं, जबकि संरचना III, IV तथा V पेन्टेन के समावयव हैं। इनके गुणधर्मों में अंतर इनकी संरचनाओं में अंतर के कारण है। अत: इन्हें 'संरचनात्मक समावयव' (structural isomers) कहना उत्तम रहेगा। संरचना I तथा III में सतत् कार्बन परमाणुओं की शृंखला है, जबकि संरचना II, IV तथा V में शाखित कार्बन शृंखला है। अत: ऐसे संरचनात्मक समावयवी, जो कार्बन परमाणुओं की शृंखला में अंतर के कारण होते हैं, को '*शृंखला समावयव*' (chain isomers) कहते हैं। अत: आपने देखा कि C_4H_{10} तथा C_5H_{12} में क्रमश: दो तथा तीन शृंखला समावयव होते हैं।

उदाहरण 13.1

अणुसूत्र C_6H_{14} वाली ऐल्केन के विभिन्न शृंखला-समावयवों की संरचना तथा आई.यू.पी.सी नाम लिखिए।

हल

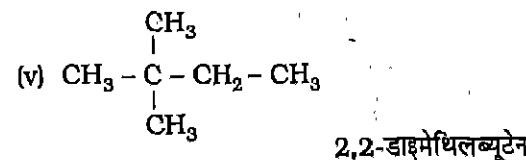
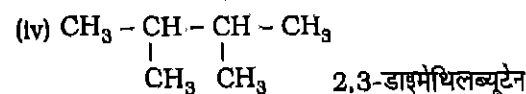
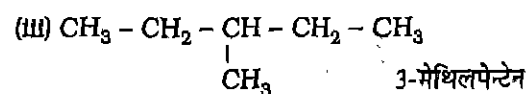
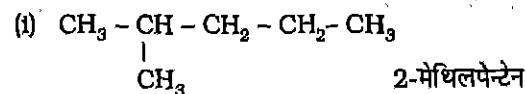
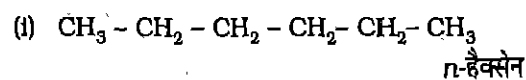
(i) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

n-हैक्सेन

(ii)
```
CH3 – CH – CH2 – CH2 – CH3
       |
       CH3
```
2-मेथिलपेन्टेन

(iii)
```
CH3 – CH2 – CH – CH2 – CH3
             |
             CH3
```
3-मेथिलपेन्टेन

(iv)
```
CH3 – CH – CH – CH3
       |    |
       CH3  CH3
```
2,3-डाइमेथिलब्यूटेन

(v)
```
       CH3
       |
CH3 – C – CH2 – CH3
       |
       CH3
```
2,2-डाइमेथिलब्यूटेन

कार्बन परमाणु से जुड़े हुए अन्य कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर कार्बन परमाणुओं को प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°), तृतीयक (3°) तथा चतुष्क (4°) कार्बन परमाणु कहते हैं। कार्बन परमाणु (जो अन्य कार्बन से नहीं जुड़ा हो, जैसे- मेथैन) में अथवा केवल एक कार्बन परमाणु से जुड़ा हो जैसे- एथेन में उसे 'प्राथमिक कार्बन' कहते हैं। अंतिम सिरे वाले परमाणु सदैव प्राथमिक होते हैं। कार्बन परमाणु, जो दो

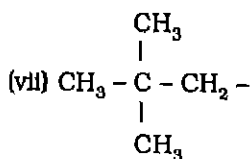
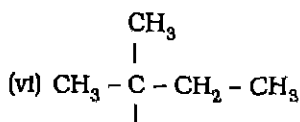
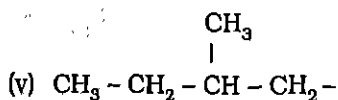
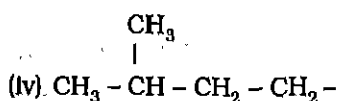
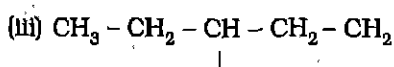
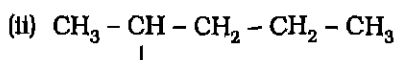
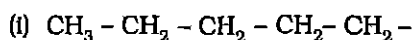
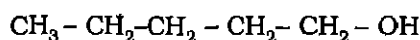
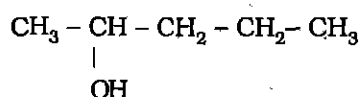
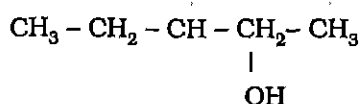
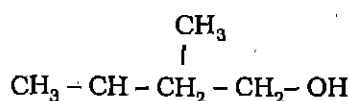
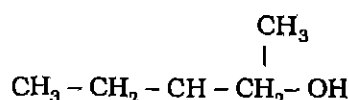
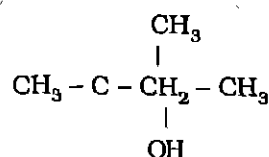
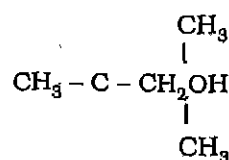
कार्बन परमाणु से जुड़ा हो, उसे 'द्वितीयक' कहते हैं। तृतीयक कार्बन तीन कार्बन परमाणुओं से तथा नियो या चतुष्क कार्बन परमाणु चार अन्य कार्बन परमाणुओं से जुड़े होते हैं। क्या आप संरचनाएँ I से V में 1° 2° 3° तथा 4° कार्बन परमाणुओं की पहचान कर सकते हैं? यदि आप उच्चतर ऐल्केनों की संरचनाएँ बनाते रहेंगे, तो कई प्रकार के समावयव प्राप्त होंगे। C_6H_{14} के पाँच, C_7H_{16} के नौ तथा $C_{10}H_{22}$ के 75 समावयव संभव हैं।

संरचना II, IV तथा V में आपने देखा है कि $-CH_3$ समूह कार्बन क्रमांक -2 से जुड़ा है। ऐल्केन के कार्बन परमाणुओं या अन्य वर्गों के यौगिकों में $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ जैसे

उदाहरण 13.2

C_5H_{11} अणुसूत्र वाले ऐल्किल समूह के विभिन्न समावयवों की संरचनाएँ लिखिए तथा विभिन्न कार्बन शृंखला पर -OH जोड़ने से प्राप्त ऐल्कोहॉलों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम बताइए।

एकक 12 में पहले से चर्चित नाम पद्धति के सामान्य नियमों का स्मरण करते हुए प्रतिस्थापित ऐल्केनों के निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा नामकरण की अवधारणा को आप भली-भाँति समझ सकेंगे।

हल

C_5H_{11} समूह की संरचना	संगत ऐल्कोहॉल
(i) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ पेन्टेन-1-ऑल
(ii) $CH_3-\underset{\vert}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$	$CH_3-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_3$ पेन्टेन-2-ऑल
(iii) $CH_3-CH_2-\underset{\vert}{CH}-CH_2-CH_2$	$CH_3-CH_2-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$ पेन्टेन-3-ऑल
(iv) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_2-$	$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_2-OH$ 3- मेथिलब्यूटेन-1-ऑल
(v) $CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{CH}}-CH_2-$	$CH_3-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{CH}}-CH_2-OH$ 2- मेथलीब्यूटेन-1-ऑल
(vi) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}-CH_2-CH_3$	$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH_2}}-CH_3$ 2- मेथिलब्यूटेन-2-ऑल
(vii) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}}}-CH_2-$	$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{\vert}{\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}}}-CH_2OH$ 2,2- डाइमेथिलप्रोपेन-1-ऑल

समूहों को 'ऐल्किल समूह' कहा जाता है, क्योंकि उन्हें ऐल्केन से हाइड्रोजन परमाणु के विस्थापन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। ऐल्किल समूह का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+1} (एकक-12) है।

यदि दी गई संरचना का सही IUPAC नाम लिखना महत्त्वपूर्ण है, तो *IUPAC* नाम से सही संरचना कुछ कार्बनिक यौगिकों का नामकरण-सूत्र लिखना भी उतना ही महत्त्वपूर्ण है। इसके लिए सर्वप्रथम जनक ऐल्केन के कार्बन परमाणुओं की दीर्घतम शृंखला को लिखेंगे। तत्पश्चात् उनका अंकन किया जाएगा। जिस कार्बन परमाणु पर प्रतिस्थापी जुड़ा हुआ है तथा अंत में हाइड्रोजन परमाणुओं की यथेष्ट संख्या द्वारा कार्बन परमाणु की संयोजकता को संतुष्ट किया जाएगा।

उदाहरण 13.3

निम्नलिखित यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए-

(i) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_3$

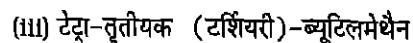
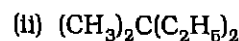
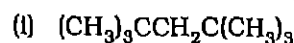
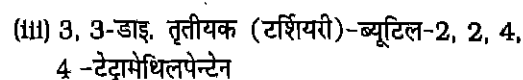
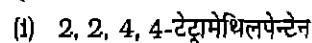
(ii) $(CH_3)_2C(C_2H_5)_2$

(iii) टेट्रा-तृतीयक (टर्शियरी)-ब्यूटिलमेथैन

हल

(i) 2, 2, 4, 4-टेट्रामेथिलपेन्टेन

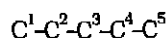
(ii) 3, 3-डाइमेथिलपेन्टेन

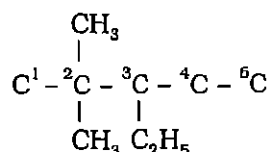
(iii) 3, 3-डाइ. तृतीयक (टर्शियरी)-ब्यूटिल-2, 2, 4, 4 -टेट्रामेथिलपेन्टेन

सारणी 13.1: कार्बनिक यौगिकों का नामकरण

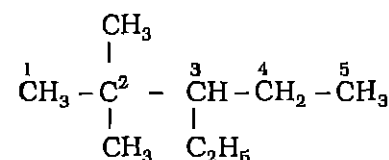
संरचना तथा I.U.P.A.C. नाम	टिप्पणियाँ
(क) $^1CH_3-^2CH(CH_3)-^3CH_2-^4CH(CH_2-CH_3)-^5CH_2-^6CH_3$ (4- एथिल-2- मेथिलहैक्सेन)	न्यूनतम योग तथा वर्णमाला के क्रम में व्यवस्था
(ख) $^8CH_3-^7CH_2-^6CH_2-^5CH(CH(CH_3)_2)-^4CH(CH_3)-^3C(CH_2-CH_3)(CH_2-CH_3)-^2CH_2-^1CH_3$ (3,3-डाइऐथिल -5 आइसोप्रोपिल-4- मेथिलऑक्टेन)	न्यूनतम योग तथा वर्णमाला के क्रम में व्यवस्था
(ग) $^1CH_3-^2CH_2-^3CH_2-^4CH(CH(CH_3)_2)-^5CH(CH(CH_3)-CH_2-CH_3)-^6CH_2-^7CH_2-^8CH_2-^9CH_2-^{10}CH_3$ (5-द्विती-ब्यूटिल-4-आइसोप्रोपिलडेकेन)	वर्णमाला के क्रम में द्वितीयक (*secondary*) को नहीं माना जाता है; आइसोप्रोपिल को एक शब्द मानते हैं।
(घ) $^1CH_3-^2CH_2-^3CH_2-^4CH_2-^5CH(CH_2-{}^2C(CH_3)_2-{}^3CH_3)-^6CH_2-^7CH_2-^8CH_2-^9CH_3$ 5-(2,2-डाइमेथिलप्रोपिल) नोनेन	पार्श्व-शृंखला के प्रतिस्थापियों का पुनरांकन
(ङ) $^1CH_3-^2CH_2-^3CH(CH_2-CH_3)-^4CH_2-^5CH(CH_3)-^6CH_2-^7CH_3$ 3-एथिल-5-मेथिलहैप्टेन	वर्णमाला के प्राथमिकता क्रम में

उदाहरणार्थ–3-एथिल-2, 2-डाइमेथिलपेन्टेन की संरचना को निम्नलिखित पदों के द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है-

(i) पाँच कार्बन परमाणुओं की शृंखला बनाइए–
C-C-C-C-C

(ii) कार्बन परमाणुओं को अंकन दीजिए–
$C^1\text{-}C^2\text{-}C^3\text{-}C^4\text{-}C^5$

(iii) कार्बन-3 पर एक एथिल-समूह तथा कार्बन-2 पर दो मेथिल-समूह जोड़िए–

$$C^1-{}^2\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-{}^3\underset{C_2H_5}{C}-{}^4C-{}^5C$$

(iv) प्रत्येक कार्बन परमाणु की संयोजकता को आवश्यक हाइड्रोजन की संख्या से संतुष्ट कीजिए।

$$\overset{1}{C}H_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C^2}}-\underset{C_2H_5}{\overset{3}{C}H}-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$$

इस प्रकार हम सही संरचना पर पहुँच जाते हैं। यदि आप नाम के द्वारा संरचना-सूत्र लिखना समझ चुके हैं, तो निम्नलिखित प्रश्नों को हल कीजिए–

उदाहरण 13.4

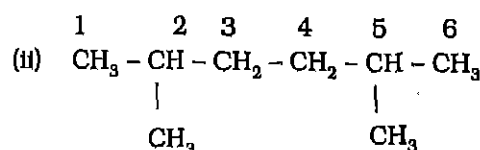
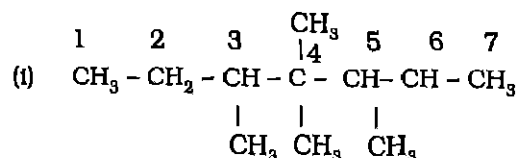
निम्नलिखित यौगिकों के संरचनात्मक सूत्र लिखिए–

(i) 3, 4, 4, 5–टेट्रामेथिलहेप्टेन

(ii) 2,5-डाइमेथिलहेक्सेन

हल

(i)
$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\underset{CH_3}{\overset{3}{C}H}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{4}{C}}}-\underset{CH_3}{\overset{5}{C}H}-\overset{6}{C}H-\overset{7}{C}H_3$$

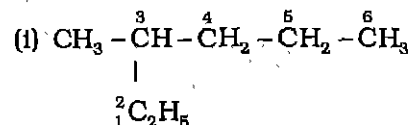
(ii)
$$\overset{1}{C}H_3-\underset{CH_3}{\overset{2}{C}H}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\underset{CH_3}{\overset{5}{C}H}-\overset{6}{C}H_3$$

उदाहरण 13.5

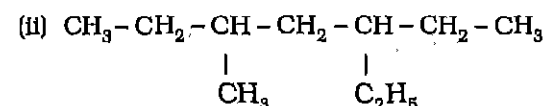
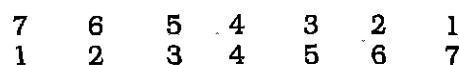
निम्नलिखित यौगिकों की संरचनाएँ लिखिए। दिए गए नाम अशुद्ध क्यों हैं? सही आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

(i) 2-एथिलपेन्टेन

(ii) 5-एथिल-3-मेथिलहेप्टेन

हल

(i)
$$CH_3-\underset{{}^2_1C_2H_5}{\overset{3}{C}H}-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_3$$

इस यौगिक में दीर्घतम शृंखला पाँच कार्बन की न होकर छः कार्बन की होती है। अतः सही नाम 3-मेथिलहैक्सेन है।

(ii)
$$\overset{7}{\underset{1}{C}}H_3-\overset{6}{\underset{2}{C}}H_2-\underset{CH_3}{\overset{5}{\underset{3}{C}}H}-\overset{4}{\underset{4}{C}}H_2-\underset{C_2H_5}{\overset{3}{\underset{5}{C}}H}-\overset{2}{\underset{6}{C}}H_2-\overset{1}{\underset{7}{C}}H_3$$

इस यौगिक में अंकन उस छोर से प्रारंभ करेंगे, जहाँ से ऐथिल समूह को कम अंक मिले। अतः सही नाम 3-ऐथिल- 5-मेथिलहैप्टेन है।

13.2.2 विरचन

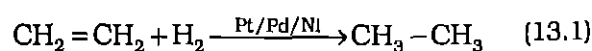
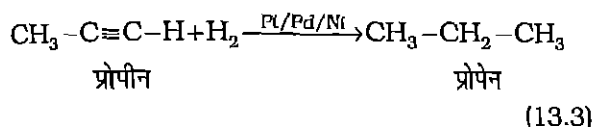
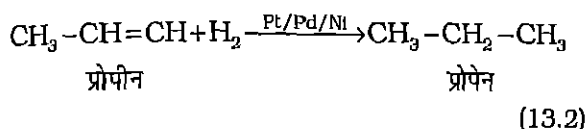
ऐल्केन के मुख्य स्रोत पेट्रोलियम तथा प्राकृतिक गैस हैं फिर भी ऐल्केनों को इन विधियों द्वारा बनाया जा सकता है–

1. असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों से–

डाइहाइड्रोजन गैस सूक्ष्म विभाजित उत्प्रेरक (जैसे- प्लैटिनम, पैलेडियम तथा निकेल) की उपस्थिति में एल्कीन के साथ योग कर ऐल्केन बनाती है। इस प्रक्रिया को **हाइड्रोजनीकरण** (Hydrogenation) कहते हैं। ये धातुएँ हाइड्रोजन गैस को अपनी सतह पर अधिशोषित करती हैं और हाइड्रोजन-हाइड्रोजन आबंध को सक्रिय करती हैं। प्लैटीनम तथा पैलेडियम, कमरे के ताप पर ही अभिक्रिया को उत्प्रेरित कर देती है, परंतु निकेल उत्प्रेरक के लिए आपेक्षिक रूप से उच्च ताप तथा दाब की आवश्यकता होती है।

$$\underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2}+H_2\xrightarrow{Pt/Pd/Ni}\underset{\text{एथेन}}{CH_3-CH_3} \qquad (13.1)$$

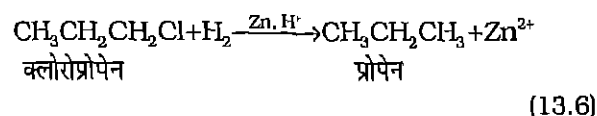
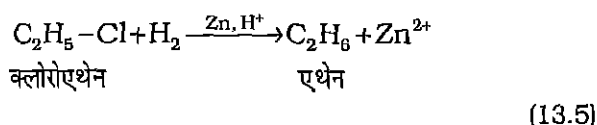
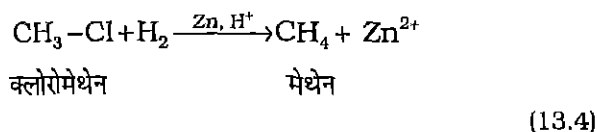
$$CH_3-CH=CH+H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} CH_3-CH_2-CH_3$$
प्रोपीन प्रोपेन (13.2)

$$CH_3-C\equiv C-H+H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} CH_3-CH_2-CH_3$$
प्रोपीन प्रोपेन (13.3)

2. ऐल्किल हैलाइडों से–

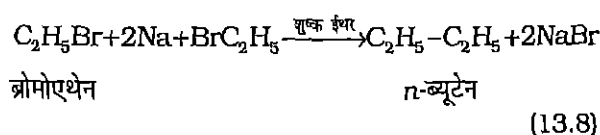
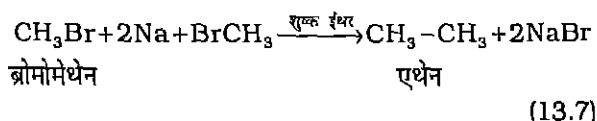
(i) ऐल्किल हैलाइडों (फ्लुओराइडों के अलावा) का जिंक तथा तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अपचयन करने पर ऐल्केन प्राप्त होते हैं।

$$CH_3-Cl+H_2 \xrightarrow{Zn,\ H^+} CH_4 + Zn^{2+}$$
क्लोरोमेथेन मेथेन (13.4)

$$C_2H_5-Cl+H_2 \xrightarrow{Zn,\ H^+} C_2H_6 + Zn^{2+}$$
क्लोरोएथेन एथेन (13.5)

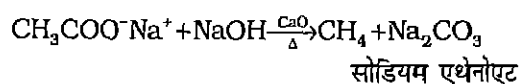
$$CH_3CH_2CH_2Cl+H_2 \xrightarrow{Zn,\ H^+} CH_3CH_2CH_3+Zn^{2+}$$
क्लोरोप्रोपेन प्रोपेन (13.6)

(ii) शुष्क ईथरीय विलयन (नमी से मुक्त) में ऐल्किल हैलाइड की सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया द्वारा उच्चतर ऐल्केन प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को **वुर्ट्ज अभिक्रिया** (wurtz reaction) कहते हैं। यह सम कार्बन परमाणु संख्या वाली उच्चतर ऐल्केन बनाने के लिए प्रयुक्त की जाती है।

$$CH_3Br+2Na+BrCH_3 \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} CH_3-CH_3+2NaBr$$
ब्रोमोमेथेन एथेन (13.7)

$$C_2H_5Br+2Na+BrC_2H_5 \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} C_2H_5-C_2H_5+2NaBr$$
ब्रोमोएथेन *n*-ब्यूटेन (13.8)

क्या होगा, यदि दो असमान ऐल्किल हैलाइड लेते हैं?

3. कार्बोक्सिलिक अम्लों से–

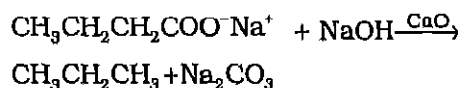
(i) कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवण को सोडा लाइम (सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं कैल्सियम ऑक्साइड के मिश्रण) के साथ गरम करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल से एक कम कार्बन परमाणु वाले ऐल्केन प्राप्त होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल से कार्बन डाइऑक्साइड के इस विलोपन को **विकार्बोक्सिलीकरण** (decarborytation) कहते हैं।

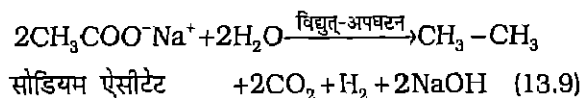
$$CH_3COO^-Na^+ + NaOH \xrightarrow[\Delta]{CaO} CH_4 + Na_2CO_3$$
सोडियम एथेनोएट

उदाहरण 13.6

प्रोपेन के विरचन के लिए किस अम्ल के सोडियम लवण की आवश्यकता होगी। अभिक्रिया का रासायनिक समीकरण भी लिखिए।

हल

ब्यूटेनोइक अम्ल

$$CH_3CH_2CH_2COO^-Na^+ + NaOH \xrightarrow{CaO} CH_3CH_2CH_3+Na_2CO_3$$

(ii) **कोल्बे की विद्युत्-अपघटनीय विधि** कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम अथवा पोटैशियम लवणों के जलीय विलयन का विद्युत्-अपघटन करने पर ऐनोड पर सम कार्बन परमाणु संख्या वाले ऐल्केन प्राप्त होते हैं।

$$2CH_3COO^-Na^+ + 2H_2O \xrightarrow{\text{विद्युत्-अपघटन}} CH_3-CH_3 + 2CO_2 + H_2 + 2NaOH \quad (13.9)$$
सोडियम ऐसीटेट

यह अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में संपन्न होती है-

(ख) $2CH_3COO^-Na^+ \rightleftharpoons 2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + 2Na^+$

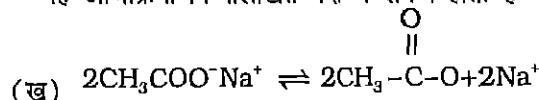
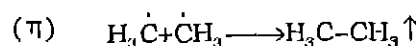
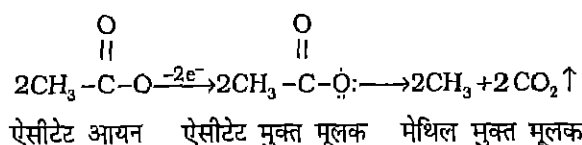
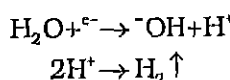
(ख) **एनोड पर :**

$$2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- \xrightarrow{-2e^-} 2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\dot{O}: \longrightarrow 2\dot{C}H_3 + 2CO_2\uparrow$$
ऐसीटेट आयन ऐसीटेट मुक्त मूलक मेथिल मुक्त मूलक

(ग) $H_3\dot{C}+\dot{C}H_3 \longrightarrow H_3C-CH_3\uparrow$

(घ) **कैथोड पर**

$H_2O+e^- \rightarrow {}^-OH+\dot{H}$

$2\dot{H} \rightarrow H_2\uparrow$

मेथैन इस विधि द्वारा नहीं बनाई जा सकती, क्यों?

13.2.3 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

एल्केन अणुओं में C-C तथा C-H आबंध के सहसंयोजक गुण तथा कार्बन एवं हाइड्रोजन परमाणुओं की विद्युत् ऋणात्मकता में बहुत कम अंतर के कारण लगभग सभी ऐल्केन अध्रुवीय होते हैं। इनके मध्य दुर्बल वान्डरवाल्स बल पाए जाते हैं। दुर्बल बलों के कारण ऐल्केन श्रेणी के प्रथम चार सदस्य C_1 से C_4 तक गैस, C_5 से C_{17} तक द्रव तथा C_{18} या उससे अधिक कार्बन युक्त ऐल्केन 298K पर ठोस होते हैं। ये रंगहीन तथा गंधहीन होते हैं। जल में ऐल्केन की विलेयता के लिए आप क्या सोचते हैं? पेट्रोल, हाइड्रोकार्बन का मिश्रण है, जिसका उपयोग स्वचालित वाहनों में ईंधन के रूप में किया जाता है। पेट्रोल तथा उसके निम्न प्रभाजों का उपयोग कपड़ों से ग्रीस के धब्बे हटाने, उनकी निर्जल धुलाई करने आदि के लिए किया जाता है।

इस प्रेक्षण के आधार पर ग्रीसी पदार्थों की प्रकृति के बारे में आप क्या सोचते हैं? आप सही हैं यदि आप कहते हैं कि ग्रीस (उच्च ऐल्केनों का मिश्रण) अध्रुवीय है अत: यह जल विरोधी प्रकृति का होगा तो विलायकों में पदार्थों की विलेयता के संबंध में सामान्यत: यह देखा गया है कि ध्रुवीय पदार्थ, ध्रुवीय विलायकों जबकि अध्रुवीय पदार्थ अध्रुवीय विलायकों में विलेय होते हैं, अर्थात् "समान समान को घोलता है"।

विभिन्न एल्केनों के क्वथनांक सारणी 13.1 में दिए गए हैं, जिसमें यह स्पष्ट है कि आण्विक द्रव्यमान में वृद्धि के साथ- साथ उनके क्वथनांकों में भी नियत वृद्धि होती है। यह इस तथ्य पर आधारित है कि आण्विक आकार अथवा अणु का पृष्ठीय क्षेत्रफल बढ़ने के साथ-साथ उनमें आंतराण्विक वान्डरवाल्स बल बढ़ते हैं।

पेन्टेन के तीन समावयव ऐल्केनों (पेन्टेन, 2-मेथिल ब्यूटेन तथा 2, 2- डाइमेथिलप्रोपेन) के क्वथनांकों को देखने से यह पता लगता है कि पेन्टेन में पाँच कार्बन परमाणुओं की एक सतत् शृंखला का उच्च क्वथनांक (309.1K) है, जबकि 2,2- डाइमेथिलप्रोपेन 282.5K पर उबलती है। शाखित शृंखलाओं की संख्या के बढ़ने के साथ-साथ अणु की आकृति लगभग गोल हो जाती है, जिससे गोलाकार अणुओं में कम आपसी संपर्क स्थल तथा दुर्बल अंतराण्विक बल होते हैं। इसलिए इनके क्वथनांक कम होते हैं।

रासायनिक गुणधर्म

जैसा पहले बताया जा चुका है– अम्ल, क्षारक, ऑक्सीकारक एवं अपचायक पदार्थों के प्रति ऐल्केन सामान्यत: निष्क्रिय होते हैं। विशेष परिस्थितियों में ऐल्केन इन अभिक्रियाओं को प्रदर्शित करता है–

1. प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

एल्केन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु हैलोजेन, नाइट्रोजन तथा सल्फोनिक अम्ल द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं। उच्च तापक्रम (573-773 K) या सूर्य के विसरित प्रकाश या पराबैगनी विकिरणों की उपस्थिति में हैलोजेनीकरण होता है। कम अणुभार वाले ऐल्केन नाइट्रीकरण तथा सल्फोनीकरण नहीं दर्शाते हैं। वे अभिक्रियाओं, जिनमें ऐल्केनों के हाइड्रोजन परमाणु प्रतिस्थापित हो जाते हैं, को **प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ** कहते हैं। उदाहरणस्वरूप मेथैन का क्लोरीनीकरण नीचे दिया गया है–

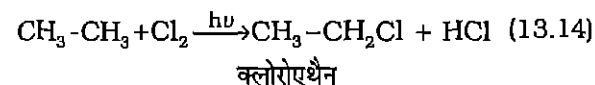
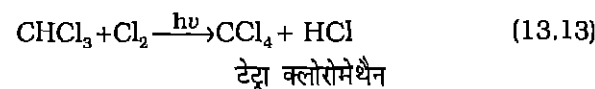
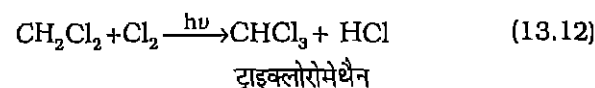
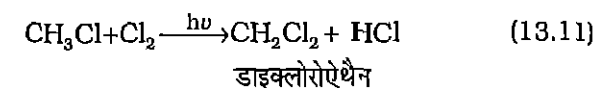
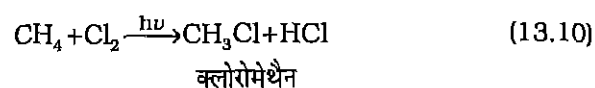
हैलोजेनीकरण

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} CH_3Cl + HCl \quad (13.10)$$
क्लोरोमेथैन

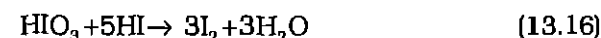
$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} CH_2Cl_2 + HCl \quad (13.11)$$
डाइक्लोरोऐथैन

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} CHCl_3 + HCl \quad (13.12)$$
ट्राइक्लोरोमेथैन

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} CCl_4 + HCl \quad (13.13)$$
टेट्रा क्लोरोमेथैन

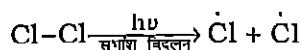
$$CH_3\text{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} CH_3-CH_2Cl + HCl \quad (13.14)$$
क्लोरोएथैन

एल्केनों की हैलोजेन के साथ अभिक्रिया की गति का क्रम $F_2 >>> Cl_2 >> Br_2 > I_2$ है। ऐल्केनों के हाइड्रोजन के विस्थापन की दर 3°>2°>1° है। फ्लुओरीनीकरण प्रचंड व अनियंत्रित होता है जबकि आयोडीनीकरण बहुत धीमे होता है। यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है। यह अभिक्रिया ऑक्सीकारक (जैसे HIO_3 या HNO_3)की उपस्थिति में होती है।

$$CH_4 + I_2 \rightleftharpoons CH_3I + HI \quad (13.15)$$

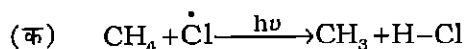
$$HIO_3 + 5HI \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \quad (13.16)$$

हैलोजेनीकरण मुक्त मूलक शृंखला क्रियाविधि द्वारा इन तीन पदों– समारंभन (initiation), संचरण (propagation) तथा समापन (termination) के द्वारा संपन्न होता है।

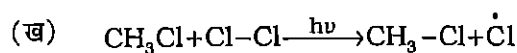
क्रियाविधि

(i) **समारंभन**- यह अभिक्रिया वायु तथा प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन अणु के समांशन (homolysis) से समारंभित की जाती है। Cl-Cl आबंध, C-C तथा C-H की तुलना में दुर्बल है अत: यह आसानी से टूट जाता है।

$$Cl-Cl \xrightarrow[\text{समांश विदलन}]{h\upsilon} \dot{C}l + \dot{C}l$$

क्लोरीन मुक्त-मूलक

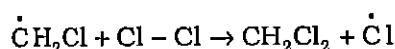
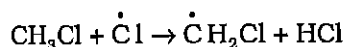
(ii) संचरण- क्लोरीन मुक्त-मूलक, मेथैन अणु पर आक्रमण करके C-H आबंध को तोड़कर HCl बनाते हुए मेथिल मुक्त मूलक बनाते हैं, जो अभिक्रिया को अग्र दिशा में ले जाते हैं।

(क) $CH_4 + \dot{C}l \xrightarrow{h\upsilon} \dot{C}H_3 + H-Cl$

मेथिल मुक्त-मूलक क्लोरीन के दूसरे अणु पर आक्रमण करके CH_3-Cl तथा एक अन्य क्लोरीन मुक्त-मूलक बनाते हैं, जो क्लोरीन अणु के समांशन के कारण बनते हैं।

(ख) $CH_3Cl + Cl-Cl \xrightarrow{h\upsilon} CH_3-Cl + \dot{C}l$

क्लोरीन मुक्त-मूलक

मेथिल तथा क्लोरीन मुक्त-मूलक, जो उपरोक्त पदों क्रमशः (क) तथा (ख) से प्राप्त होते हैं, पुनः व्यवस्थित होकर शृंखला अभिक्रिया का प्रारंभ करते हैं। संचरण पद (क) एवं (ख) सीधे ही मुख्य उत्पाद देते हैं किंतु अन्य कई संचरण पद संभव हैं ऐसे दो पद निम्नलिखित हैं जो अधिक हैलोजेनयुक्त उत्पादों के निर्माण को समझाते हैं।

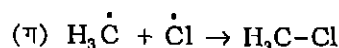
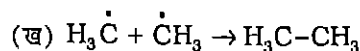
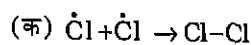
$$CH_3Cl + \dot{C}l \rightarrow \dot{C}H_2Cl + HCl$$

$$\dot{C}H_2Cl + Cl-Cl \rightarrow CH_2Cl_2 + \dot{C}l$$

(iii) शृंखला समापन- कुछ समय पश्चात् अभिकर्मक की समाप्ति तथा विभिन्न पार्श्व अभिक्रियाओं के कारण अभिक्रिया समाप्त हो जाती है।

विभिन्न संभावित शृंखला समापन पद निम्नलिखित हैं:

(क) $\dot{C}l + \dot{C}l \rightarrow Cl-Cl$

(ख) $H_3\dot{C} + \dot{C}H_3 \rightarrow H_3C-CH_3$

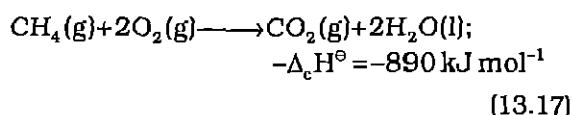
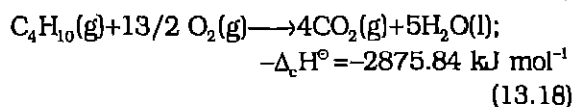
(ग) $H_3\dot{C} + \dot{C}l \rightarrow H_3C-Cl$

यद्यपि पद (ग) में CH_3-Cl एक उत्पाद बनता है, किंतु ऐसा होने में मुक्त मूलकों की कमी हो जाती है।

मेथैन के क्लोरीनीकरण के दौरान एथेन का उपोत्पाद (byproduct) के रूप में बनने के कारण को उपरोक्त क्रियाविधि द्वारा समझा जा सकता है।

2. दहन

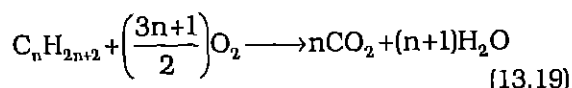
ऐल्केन वायु तथा डाइऑक्सीजन की उपस्थिति में गरम करने पर पूर्णतः ऑक्सीकृत होकर कार्बन डाइऑक्साइड और जल बनाते हैं तथा साथ ही अधिक मात्रा में ऊष्मा निकलती है।

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l); \quad -\Delta_cH^{\ominus} = -890\ kJ\ mol^{-1} \quad (13.17)$$

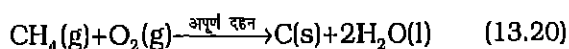
$$C_4H_{10}(g) + 13/2\ O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l); \quad -\Delta_cH^{\ominus} = -2875.84\ kJ\ mol^{-1} \quad (13.18)$$

सारणी 13.1 ऐल्केनों के क्वथनांकों एवं गलनांकों में परिवर्तन

आण्विक सूत्र	नाम	अणु भार (u)	क्वथनांक (K)	गलनांक (K)
CH_4	मेथैन	16	111.0	90.5
C_2H_6	एथेन	30	184.4	101.0
C_3H_8	प्रोपेन	44	230.9	85.3
C_4H_{10}	ब्यूटेन	58	272.4	134.6
C_4H_{10}	2.मेथिलप्रोपेन	58	261.0	114.7
C_5H_{12}	पेन्टेन	72	309.1	143.3
C_5H_{12}	2.मेथिलब्यूटेन	72	300.9	113.1
C_5H_{12}	2, 2-डाइमेथिलप्रोपेन	72	282.5	256.4
C_6H_{14}	हैक्सेन	86	341.9	178.5
C_7H_{16}	हैप्टेन	100	371.4	182.4
C_8H_{18}	ऑक्टेन	114	398.7	216.2
C_9H_{20}	नोनेन	128	423.8	222.0
$C_{10}H_{22}$	डेकेन	142	447.1	243.3
$C_{20}H_{42}$	आइकोसेन	282	615.0	236.2

किसी ऐल्केन के लिए सामान्य दहन अभिक्रिया निम्नलिखित होती है–

$$C_nH_{2n+2}+\left(\frac{3n+1}{2}\right)O_2 \longrightarrow nCO_2+(n+1)H_2O \quad (13.19)$$

अधिक मात्रा में ऊष्मा निकलने के कारण ऐल्केनों को ईंधन के रूप में काम में लेते हैं।

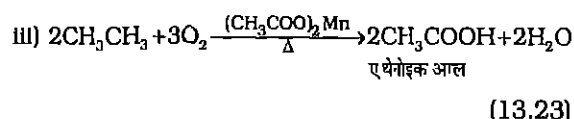
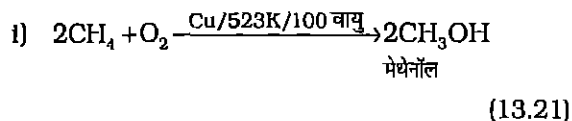
ऐल्केनों का अपर्याप्त वायु तथा डाइऑक्सीजन द्वारा अपूर्ण दहन से कार्बन कज्जन (Black) बनता है, जिसका उपयोग स्याही, मुद्रण स्याही के काले वर्णक (pigments) एवं पूरक (filler) के रूप में होता है।

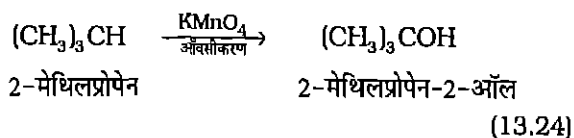
$$CH_4(g)+O_2(g)\xrightarrow{\text{अपूर्ण दहन}}C(s)+2H_2O(l) \quad (13.20)$$

3. नियंत्रित ऑक्सीकरण

उच्च दाब, डाइऑक्सीजन तथा वायु के सतत् प्रवाह के साथ उपयुक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्केनों को गरम करने पर कई प्रकार के ऑक्सीकारक उत्पाद बनते हैं।

i) $$2CH_4+O_2\xrightarrow{Cu/523K/100\ \text{वायु}}\underset{\text{मेथेनॉल}}{2CH_3OH} \quad (13.21)$$

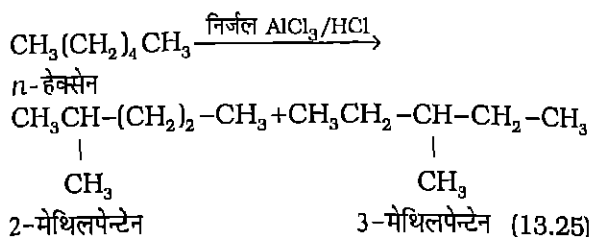
ii) $$CH_4+O_2\xrightarrow[\Delta]{Mo_2O_3}\underset{\text{मेथेनॉल}}{HCHO}+H_2O \quad (13.22)$$

iii) $$2CH_3CH_3+3O_2\xrightarrow[\Delta]{(CH_3COO)_2Mn}\underset{\text{एथेनोइक अम्ल}}{2CH_3COOH}+2H_2O \quad (13.23)$$

(iv) साधारणत: ऐल्केनों का ऑक्सीकरण नहीं होता, किंतु तृतीयक हाइड्रोजन (H) परमाणु वाले ऐल्केन पोटैशियम परमैंगनेट से ऑक्सीकृत होकर संगत ऐल्कोहॉल देते हैं।

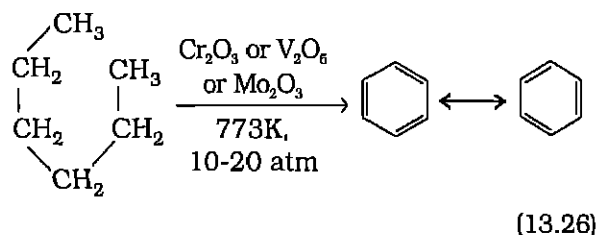
$$\underset{\text{2-मेथिलप्रोपेन}}{(CH_3)_3CH}\xrightarrow[\text{ऑक्सीकरण}]{KMnO_4}\underset{\text{2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल}}{(CH_3)_3COH} \quad (13.24)$$

4. समावयवीकरण

n- ऐल्केन को निर्जल ऐलुमीनियम क्लोराइड तथा हाइड्रोजन क्लोराइड गैस की उपस्थिति में गरम करने पर वे उनके शाखित शृंखला वाले ऐल्केनों में समावयवीकृत हो जाते हैं। मुख्य उत्पाद नीचे दिए गए हैं तथा अन्य अल्प उत्पाद के बनने की संभावना भी होती है, जिसे आप सोच सकते हैं। अल्प उत्पादों का वर्णन समान्यत कार्बनिक अभिक्रियाओं में नहीं किया जाता है।

$$\underset{n\text{-हेक्सेन}}{CH_3(CH_2)_4CH_3}\xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3/HCl}$$

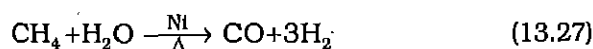
$$\underset{\text{2-मेथिलपेन्टेन}}{CH_3\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-(CH_2)_2-CH_3}+\underset{\text{3-मेथिलपेन्टेन}}{CH_3CH_2-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3} \quad (13.25)$$

5. ऐरोमैटीकरण

छ: या छ: से अधिक कार्बन परमाणु वाले n- ऐल्केन ऐलुमिना आधारित वैनेडियम, मालिब्डेनम तथा क्रोमियम के ऑक्साइड की उपस्थिति में 773K तथा 10 से 20 वायुमंडलीय दाब पर गरम करने से विहाइड्रोजनीकृत होकर बेंजीन या उसके सजातीय व्युत्पन्न में चक्रीकृत हो जाते हैं। इस अभिक्रिया को ऐरोमैटीकरण (Aromatization) या पुनर्संभवन (Reforming) कहते हैं।

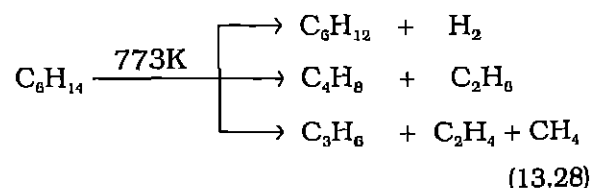
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[773K,\ 10\text{-}20\ atm]{Cr_2O_3 \text{ or } V_2O_5 \text{ or } Mo_2O_3} \text{बेंजीन} \longleftrightarrow \text{बेंजीन} \quad (13.26)$$

टॉलूईन, बेंजीन का मेथिल व्युत्पन्न है। टॉलूईन के विरचन के लिए आप कौन सी ऐल्केन सुझाएँगे।

6. भाप के साथ अभिक्रिया

मेथैन भाप के साथ निकेल उत्प्रेरक की उपस्थिति में 1273K पर गरम करने पर कार्बन मोनोऑक्साइड तथा डाइहाइड्रोजन देती है। यह विधि डाइहॉइड्रोजन के औद्योगिक उत्पादन में अपनाई जाती है।

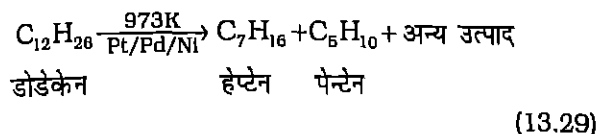
$$CH_4+H_2O\xrightarrow[\Delta]{Ni}CO+3H_2 \quad (13.27)$$

7. ताप-अपघटन

उच्चतर ऐल्केन उच्च ताप पर गरम करने पर निम्नतर ऐल्केनों या एल्कीनों में अपघटित हो जाते हैं। ऊष्मा के अनुप्रयोग से छोटे विखंड बनने की ऐसी अपघटनी अभिक्रिया को ताप-अपघटन (pyrolysis) या भंजन (cracking) कहते हैं।

$$C_6H_{14}\xrightarrow{773K}\begin{cases}C_6H_{12}+H_2\\C_4H_8+C_2H_6\\C_3H_6+C_2H_4+CH_4\end{cases} \quad (13.28)$$

एल्केनों का भंजन एक मुक्त-मूलक अभिक्रिया मानी जाती है। कैरोसिन तेल या पेट्रोल से प्राप्त तेल गैस या पेट्रोल

गैस बनाने में भंजन के सिद्धांत का उपयोग होता है। उदाहरणस्वरूप डोडेकेन (जो कैरोसिन तेल का घटक है) को 973K पर प्लेटीनम, पैलैडियम अथवा निकेल की उपस्थिति में गरम करने पर हेप्टेन तथा पेन्टीन का मिश्रण प्राप्त होता है।

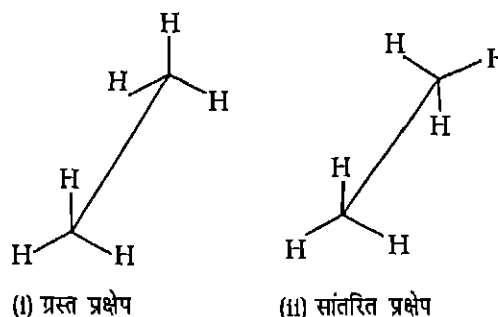
$$C_{12}H_{26} \xrightarrow[Pt/Pd/Ni]{973K} C_7H_{16} + C_5H_{10} + \text{अन्य उत्पाद} \quad (13.29)$$

डोडेकेन   हेप्टेन   पेन्टेन

13.2.4 संरूपण

ऐल्केनों में कार्बन-कार्बन सिग्मा (σ) आबंध होता है। कार्बन-कार्बन (C–C) आबंध के अंतरनाभिकीय अक्ष के चारों ओर सिग्मा आण्विक कक्षक के इलेक्ट्रॉन का वितरण सममित होता है। इस कारण C–C एकल आबंध के चारों ओर मुक्त घूर्णन होता है। इस घूर्णन के कारण त्रिविम में अणुओं के विभिन्न त्रिविमीय विन्यास होते हैं। फलतः विभिन्न समावयव एक-दूसरे में परिवर्तित हो सकते हैं। ऐसे परमाणुओं की त्रिविम व्यवस्थाएँ (जो C–C एकल आबंध के घूर्णन के कारण एक-दूसरे में परिवर्तित हो जाती हैं) संरूपण, **संरूपणीय समावयव** या **घूर्णी** (Rotamers) कहलाती हैं। अतः C–C एकल आबंध के घूर्णन के कारण ऐल्केन में असंख्य संरूपण संभव है। यद्यपि यह ध्यान रहे कि C–C एकल आबंध का घूर्णन पूर्णतः मुक्त नहीं होता है। यह प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रिया के कारण होता है। यह 1 से 20 $kJmol^{-1}$ तक ऊर्जा द्वारा बाधित है। निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं के मध्य इस क्षीण बल को **मरोड़ी विकृति** (torsional strain) कहते हैं।

ऐथेन के संरूपण : एथेन अणु में कार्बन-कार्बन एकल आबंध होता है, जिसमें प्रत्येक कार्बन परमाणु पर तीन हाइड्रोजन परमाणु जुड़े रहते हैं। एथेन के बॉल एवं स्टिक मॉडल को लेकर यदि हम एक कार्बन को स्थिर रखकर दूसरे कार्बन परमाणु को C–C अक्ष पर घूर्णन कराएँ, तो एक कार्बन परमाणु के हाइड्रोजन दूसरे कार्बन परमाणु के हाइड्रोजन के संदर्भ में असंख्य त्रिविमीय व्यवस्था प्रदर्शित करते हैं। इन्हें **संरूपणीय समावयव (संरूपण)** कहते हैं। अतः ऐथेन के असंख्य संरूपण होते हैं। हालाँकि इनमें से दो संरूपण चरम होते हैं। एक रूप में दोनों कार्बन के हाइड्रोजन परमाणु एक-दूसरे के अधिक पास हो जाते हैं। उसे **ग्रस्त** (Eclipsed) रूप कहते हैं। दूसरे रूप में, हाइड्रोजन परमाणु दूसरे कार्बन के हाइड्रोजन परमाणुओं से अधिकतम दूरी पर होते हैं। उन्हें **सांतरित** (staggered) रूप कहते हैं। इनके अलावा कोई भी मध्यवर्ती संरूपण विषमतलीय (skew) संरूपण कहलाता है। यह ध्यान रहे कि सभी संरूपणों में आबंध कोण तथा आबंध लंबाई समान रहती है। ग्रस्त तथा सांतरित तथा संरूपणों को **सॉहार्स** तथा **न्यूमैन प्रक्षेप** (Newmen projection) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

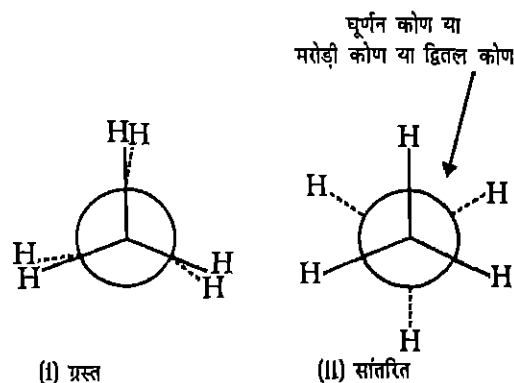
1. सॉहार्स प्रक्षेप

इस प्रक्षेपण में अणु को आण्विक अक्ष की दिशा में देखा जाता है। कागज पर केंद्रीय C–C आबंध को दिखाने के लिए दाईं या बाईं ओर झुकी हुई एक सीधी रेखा खींची जाती है। इस रेखा को कुछ लंबा बनाया जाता है। आगे वाले कार्बन को नीचे बाईं ओर तथा पीछे वाले कार्बन को ऊपर दाईं ओर से प्रदर्शित करते हैं। प्रत्येक कार्बन से संलग्न तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को तीन रेखाएँ खींचकर दिखाया जाता है। ये रेखाएँ एक-दूसरे से 120° का कोण बनाकर झुकी होती हैं। एथेन के ग्रस्त एवं सांतरित सॉहार्स प्रक्षेप चित्र 13.2 में दर्शाए गए हैं।

चित्र 13.2 एथेन के साहार्स प्रक्षेप

2. न्यूमैन प्रक्षेप

इस प्रक्षेपण में अणु को सामने से देखा जाता है। आँख के पास वाले कार्बन को एक बिंदु द्वारा दिखाया जाता है और उससे जुड़े तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को 120° कोण पर खींची तीन

घूर्णन कोण या मरोड़ी कोण या द्वितल कोण

(i) ग्रस्त   (ii) सांतरित

चित्र 13.3 एथेन के न्यूमैन प्रक्षेप

रेखाओं के सिरों पर लिखकर प्रदर्शित किया जाता है। पीछे (आँख से दूर) वाले कार्बन को एक वृत्त द्वारा दर्शाते हैं तथा इसमें आबंधित हाइड्रोजन परमाणुओं को वृत्त की परिधि से परस्पर 120° के कोण पर स्थित तीन छोटी रेखाओं से जुड़े हुए दिखाया जाता है। एथेन के न्यूमैन प्रक्षेपण चित्र 13.3 में दिखाए गए हैं।

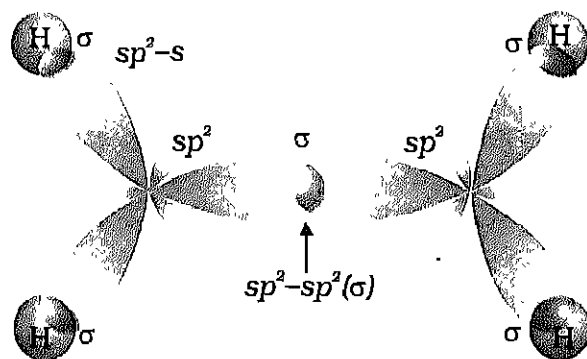
संरूपणों का आपेक्षिक स्थायित्व : जैसा पहले बताया जा चुका है, एथेन के सांतरित रूप में कार्बन-हाइड्रोजन आबंध के इलेक्ट्रॉन अभ्र एक-दूसरे से अधिकतम दूरी पर होते हैं। अतः उनमें न्यूनतम प्रतिकर्षण बल न्यूनतम ऊर्जा तथा अणु का अधिकतम स्थायित्व होता है। दूसरी ओर, जब सांतरित को ग्रस्त रूप में परिवर्तित करते हैं, तब कार्बन-हाइड्रोजन आबंध के इलेक्ट्रॉन अभ्र एक-दूसरे के इतने निकट होते हैं कि उनके इलेक्ट्रॉन अभ्रों के मध्य प्रतिकर्षण बढ़ जाता है। इस बढ़े हुए प्रतिकर्षी बल को दूर करने के लिए अणु में कुछ अधिक ऊर्जा निहित होती है। इसलिए इसका स्थायित्व कम हो जाता है। जैसा पहले बताया जा चुका है, इलेक्ट्रॉन अभ्र के मध्य प्रतिकर्षी अन्योन्य क्रिया, जो संरूपण के स्थायित्व को प्रभावित करती है, को **मरोड़ी विकृति** कहते हैं। मरोड़ी विकृति का परिणाम C-C एकल आबंध के घूर्णन कोण पर निर्भर करता है। इस कोण को **द्वितल कोण** या **मरोड़ी कोण** भी कहते हैं। एथेन के सभी संरूपणों में मरोड़ी कोण सांतरित रूप में न्यूनतम तथा ग्रस्त रूप में अधिकतम होता है। अतः यह निष्कर्ष निकाला जाता है कि एथेन में C-C (आबंध) का घूर्णन पूर्णतः मुक्त नहीं है। दो चरम रूपों के मध्य ऊर्जा का अंतर 12.5 kJ mol^{-1} है, जो बहुत कम है। सामान्य ताप पर अंतराण्विक संघट्टों (Collisions) के द्वारा एथेन अणु में तापीय तथा गतिज ऊर्जा होती है, जो 12.5 kJ mol^{-1} के ऊर्जा-अवरोध को पार करने में सक्षम होती है। अतः एथेन में कार्बन-कार्बन एकल आबंध का घूर्णन सभी प्रायोगिक कार्य के लिए लगभग मुक्त है। एथेन के संरूपणों को पृथक् तथा वियोजित करना संभव नहीं है।

13.3 एल्कीन

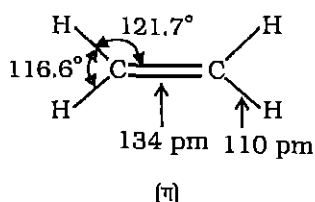
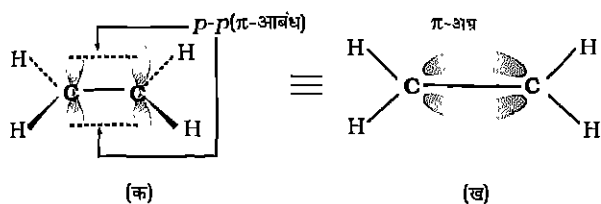
एल्कीन द्विआबंधयुक्त असंतृप्त हाइड्रोकार्बन होते हैं। एल्कीनों का सामान्य सूत्र क्या होना चाहिए? अगर एल्कीन में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक द्विआबंध उपस्थित है, तो उनमें ऐल्केन से दो हाइड्रोजन परमाणु कम होने चाहिए। इस प्रकार एल्कीनों का सामान्य सूत्र C_nH_{2n} होना चाहिए। एल्कीनों के प्रथम सदस्य एथिलीन अथवा एथीन (C_2H_4) की अभिक्रिया क्लोरीन से कराने पर तैलीय द्रव प्राप्त होता है। अतः एल्कीनों को **ओलीफीन** (तैलीय यौगिक बनाने वाले) भी कहते हैं।

13.3.1 द्विआबंध की संरचना

एल्कीनों में C = C द्विआबंध है, जिसमें एक प्रबल सिग्मा (σ) आबंध (बंध एंथैल्पी लगभग 397 kJmol^{-1} है) होता है, जो दो कार्बन परमाणुओं के sp^2 संकरित कक्षकों के सम्मुख अतिव्यापन से बनता है। इसमें दो कार्बन परमाणुओं के 2p असंकरित कक्षकों के संपार्श्विक अतिव्यापन करने पर एक दुर्बल पाई (π) बंध, (बंध एन्थैल्पी 284 kJ mol^{-1} है) बनता है।

C–C एकल आबंध लंबाई (1.54 pm) की तुलना में C = C द्विआबंध लंबाई (1.34 pm) छोटी होती है। आपने पूर्व में अध्ययन किया है कि पाई (π) आबंध दो p कक्षकों के दुर्बल अतिव्यापन के कारण दुर्बल होते हैं। अतः पाई (π) आबंध वाले एल्कीनों को **दुर्बल बंधित गतिशील इलेक्ट्रॉनों का स्रोत** कहा जाता है। अतः एल्कीनों पर उन अभिकर्मकों अथवा यौगिकों, जो इलेक्ट्रॉन की खोज में हों, का आक्रमण आसानी से हो जाता है। ऐसे अभिकर्मकों को **इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक** कहते हैं। दुर्बल π आबंध की उपस्थिति एल्कीन अणुओं को ऐल्केन की तुलना में अस्थायी बनाती है। अतः एल्कीन इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मकों के साथ संयुक्त होकर एकल आबंध-युक्त यौगिक बनाते हैं। C–C द्विआबंध की सामर्थ्य (बंध एंथैल्पी, 681 kJ mol^{-1}) एथेन के कार्बन-कार्बन एकल आबंध (आबंध एंथैल्पी, 348 kJ mol^{-1}) की तुलना में अधिक होती है। एथीन अणु का कक्षक आरेख चित्र-संख्या 13.4 तथा 13.5 में दर्शाया गया है।

चित्र 13.4 एथीन का कक्षीय आरेख केवल σ बंधों को चित्रित करते हुए

13.3.2 नाम-पद्धति

एल्कीनों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम पद्धति के लिए द्विआबंध युक्त दीर्घतम कार्बन परमाणुओं की शृंखला में, अनुलग्न 'ऐन' के स्थान पर अनुलग्न 'ईन' (ene) का प्रयोग किया जाता है। स्मरण रहे कि एल्कीन श्रेणी का प्रथम सदस्य है : CH_2

चित्र 13.5 एथीन का कक्षीय आरेख (क) π आबंध बनना (ख) π-अभ्र का बनना तथा (ग) आबंध कोण तथा आबंध लंबाई

(C_nH_{2n} में n को 1 द्वारा प्रतिस्थापित करने पर), जिसे **मेथीन** कहते हैं। इसकी आयु अल्प होती है। जैसा पहले प्रदर्शित किया गया है, एल्कीन श्रेणी के प्रथम स्थायी सदस्य C_2H_4 को **एथिलीन** (सामान्य नाम) या **एथीन** (आई.यू.पी.ए.सी. नाम) कहते हैं। कुछ एल्कीनों सदस्यों के आई.यू.पी.ए.सी नाम नीचे दिए गए हैं–

संरचना	IUPAC नाम
$CH_3-CH=CH_2$	प्रोपीन
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	ब्यूट - 1 - ईन
$CH_3-CH=CH-CH_3$	ब्यूट - 2 - ईन
$CH_2=CH-CH=CH_2$	ब्यूट - 1, 3 - डाइईन
$CH_2=C(CH_3)-CH_3$ (C-2 पर CH_3)	2-मेथिलप्रोप-1-ईन
$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{4}{C}H_3$	3-मेथिलब्यूट-1-ईन

उदाहरण 13.7

निम्नलिखित यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए-

(i) $(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_2-CH$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\| $
$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3-CH(C_2H_5)-CH$

(ii) (रेखा संरचना)

(iii) $CH_2=C(CH_2CH_2CH_3)_2$

(iv) $CH_3CH_2CH_2CH_2-CH(CH_3)-CH=C(CH_2CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

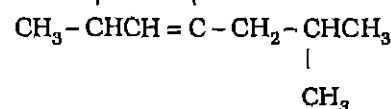
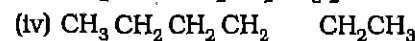
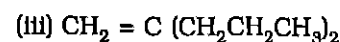
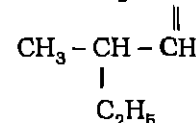
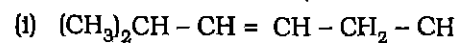
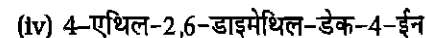
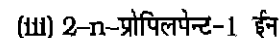
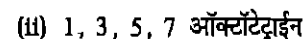
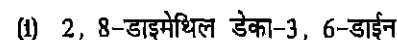
(मूल रूप: $CH_3CH_2CH_2CH_2$ तथा CH_2CH_3 शाखाएँ, $CH_3-CHCH=C-CH_2-CHCH_3$, CH_3)

हल

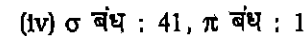
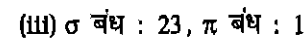
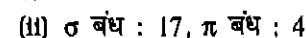
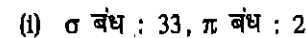
(i) 2, 8-डाइमेथिल डेका-3, 6-डाईन

(ii) 1, 3, 5, 7 ऑक्टॉटेट्राईन

(iii) 2-n-प्रोपिलपेन्ट-1 ईन

(iv) 4-एथिल-2,6-डाइमेथिल-डेक-4-ईन

उदाहरण 13.8 ऊपर दी गई संरचनाओं (i-iv) में सिग्मा (σ) तथा पाई (π) आबंधों की संख्या का परिकलन कीजिए।

हल

(i) σ बंध : 33, π बंध : 2
(ii) σ बंध : 17, π बंध : 4
(iii) σ बंध : 23, π बंध : 1
(iv) σ बंध : 41, π बंध : 1

13.3.3 समावयता

एल्कीनों द्वारा संरचनात्मक एवं ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित की जाती है।

संरचनात्मक समावयवता- एल्केनों की भाँति एथीन (C_2H_4) तथा प्रोपीन (C_3H_6) में केवल एक ही संरचना होती है, किंतु प्रोपीन से उच्चतर एल्कीनों में भिन्न संरचनाएँ होती हैं।

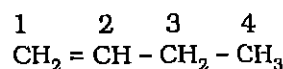
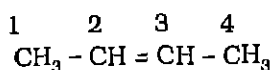
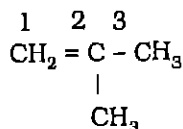
C_4H_8 अणुसूत्र वाली एल्कीन को तीन प्रकार से लिख सकते हैं।

$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$

I. ब्यूट-1-ईन

$\overset{1}{CH_3} - \overset{2}{CH} = \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH_3}$

II. ब्यूट-2-ईन

$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{C}(CH_3) - \overset{3}{CH_3}$

III. 2-मेथिलप्रोप-1-ईन

संरचना I एवं III तथा II एवं III श्रृंखला समावयवता के उदाहरण हैं, जबकि संरचना I एवं II स्थिति समावयव हैं।

उदाहरण 13.9

C_5H_{10} के संगत एल्कीनों के विभिन्न संरचनात्मक समावयवियों के संरचना-सूत्र एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

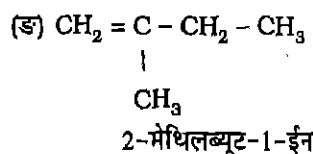
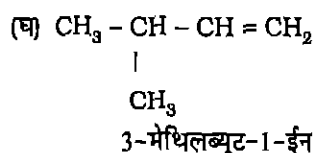
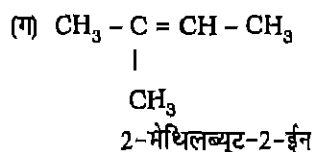
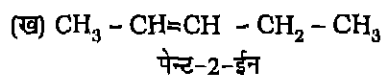
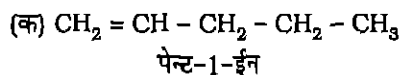
हल

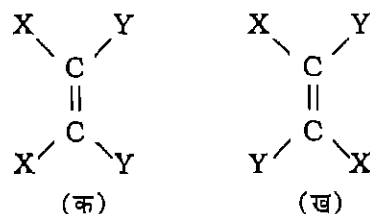
(क) $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$
पेन्ट-1-ईन

(ख) $CH_3 - CH{=}CH - CH_2 - CH_3$
पेन्ट-2-ईन

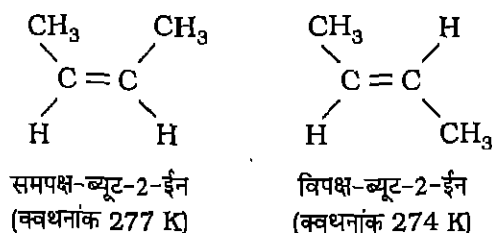
(ग) $CH_3 - C(CH_3) = CH - CH_3$
2-मेथिलब्यूट-2-ईन

(घ) $CH_3 - CH(CH_3) - CH = CH_2$
3-मेथिलब्यूट-1-ईन

(ङ) $CH_2 = C(CH_3) - CH_2 - CH_3$
2-मेथिलब्यूट-1-ईन

ज्यामितीय समावयवता : द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं की बची हुई दो संयोजकताओं को दो परमाणु या समूह जुड़कर संतुष्ट करते हैं। अगर प्रत्येक कार्बन से जुड़े दो परमाणु या समूह भिन्न-भिन्न हैं तो इसे YXC=CXY द्वारा प्रदर्शित करते हैं। ऐसी संरचनाओं को दिक् में इस प्रकार प्रदर्शित किया जाता है—

$$\underset{(\text{क})}{XYC{=}CXY \text{ (X, X एक ही ओर; Y, Y एक ही ओर)}} \qquad \underset{(\text{ख})}{XYC{=}CYX \text{ (X, X विपरीत ओर)}}$$

संरचना 'क' में एक समान दो परमाणुओं (दोनों X या दोनों Y) द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं के एक ही ओर स्थित होते हैं। संरचना 'ख' में दोनों X अथवा दोनों Y द्विआबंध कार्बन की दूसरी तरफ या द्विआबंधित कार्बन परमाणु के विपरीत स्थित होते हैं, जो विभिन्न ज्यामिति समावयवता दर्शाते हैं, जिसका दिक् में परमाणु या समूहों की भिन्न स्थितियों के कारण विन्यास भिन्न होता है। अतः ये **त्रिविम समावयवी** (stereoisomer) हैं। इनकी समान ज्यामिति तब होती है, जब द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं या समूहों का घूर्णन हो सकता है, किंतु C=C द्विआबंध में मुक्त घूर्णन नहीं होता। यह प्रतिबंधित होता है। इस तथ्य को समझने के लिए दो सख्त कार्डबोर्ड के टुकड़े लीजिए और दो कीलों की सहायता से उन्हें संलग्न कर दीजिए। एक कार्डबोर्ड को हाथ से पकड़कर दूसरे कार्डबोर्ड को घूर्णित करने का प्रयास कीजिए। क्या वास्तव में आप दूसरे कार्ड-बोर्ड का घूर्णन कर सकते हैं? नहीं, क्योंकि घूर्णन प्रतिबंधित है। अतः परमाणुओं अथवा समूहों के द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं के मध्य प्रतिबंधित घूर्णन के कारण यौगिकों द्वारा भिन्न ज्यामितियाँ प्रदर्शित की जाती हैं। इस प्रकार के **त्रिविम समावयव**, जिसमें दो समान परमाणु या समूह एक ही ओर स्थित हों, उन्हें **समपक्ष** (cis) कहा जाता है, जबकि दूसरे समावयवी, जिसमें दो समान परमाणु या समूह विपरीत ओर स्थित हों, **विपक्ष** (trans) **समावयव** कहलाते हैं। इसलिए दिक् में समपक्ष तथा विपक्ष समावयवों की संरचना समान होती है, किंतु विन्यास भिन्न होता है। दिक् में परमाणुओं या समूहों की भिन्न व्यवस्थाओं के कारण ये समावयवी उनके गुणों (जैसे–गलनांक, क्वथनांक द्विध्रुव आघूर्ण, विलेयता आदि) में भिन्नता दर्शाते हैं। ब्यूट-2-ईन की ज्यामितीय समावयवता अथवा समपक्ष-विपक्ष समावयवता को निम्नलिखित संरचना द्वारा प्रदर्शित किया जाता है—

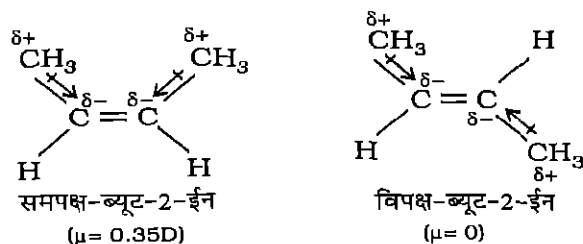
$(CH_3)(H)C{=}C(CH_3)(H)$ — समपक्ष-ब्यूट-2-ईन (क्वथनांक 277 K)

$(CH_3)(H)C{=}C(H)(CH_3)$ — विपक्ष-ब्यूट-2-ईन (क्वथनांक 274 K)

एल्कीन का समपक्ष रूप विपक्ष की तुलना में अधिक ध्रुवीय होता है। उदाहरणस्वरूप–समपक्ष ब्यूट-2-ईन का द्विध्रुव आघूर्ण 0.350 डिबाई है, जबकि विपक्ष ब्यूट-2-ईन का लगभग शून्य होता है। अतः विपक्ष ब्यूट-2-ईन अध्रुवीय है। इन दोनों रूपों की निम्नांकित विभिन्न ज्यामितियों को बनाने से यह पाया गया है कि विपक्ष-ब्यूट-2-ईन के दोनों मेथिल समूह, जो विपरीत दिशाओं में होते हैं, प्रत्येक C-CH_3 आबंध के कारण ध्रुवणता को नष्ट करके विपक्ष रूप को इस प्रकार अध्रुवीय बनाते हैं–

$\overset{\delta+}{CH_3}(\delta-)C=C(\delta-)\overset{\delta+}{CH_3}$; H, H

समपक्ष-ब्यूट-2-ईन (μ= 0.35D)

$\overset{\delta+}{CH_3}(\delta-)C=C(\delta-)\overset{\delta+}{CH_3}$; H, H

विपक्ष-ब्यूट-2-ईन (μ= 0)

ठोसों में विपक्ष समावयवियों के गलनांक समपक्ष समावयवियों की तुलना में अधिक होते हैं।

ज्यामितीय या समपक्ष (Cis) विपक्ष (Trans) समावयवता, XYC=CXZ तथा XYC=CZW प्रकार की एल्कीनों द्वारा भी प्रदर्शित की जाती है।

उदाहरण 13.10

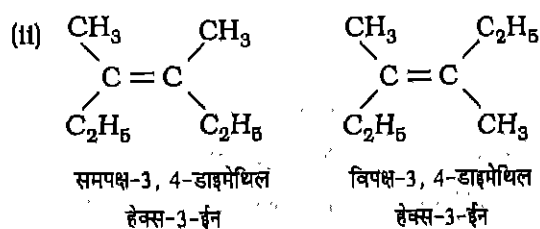
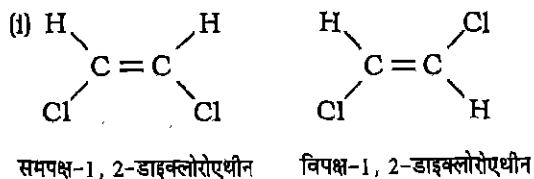
निम्नलिखित यौगिकों के समपक्ष (cis) तथा विपक्ष (trans) समावयव बनाइए और उनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

हल

(i) H(Cl)C=C(H)(Cl) — समपक्ष-1, 2-डाइक्लोरोएथीन

H(Cl)C=C(Cl)(H) — विपक्ष-1, 2-डाइक्लोरोएथीन

(ii) $CH_3(C_2H_5)C=C(CH_3)(C_2H_5)$ — समपक्ष-3, 4-डाइमेथिल हेक्स-3-ईन

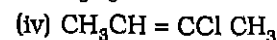
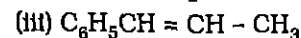
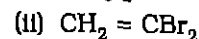
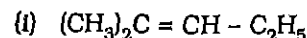
$CH_3(C_2H_5)C=C(C_2H_5)(CH_3)$ — विपक्ष-3, 4-डाइमेथिल हेक्स-3-ईन

उदाहरण 13.11

निम्नलिखित में से कौन से यौगिक समपक्ष-विपक्ष समावयवता प्रदर्शित करते हैं?

(i) $(CH_3)_2C = CH - C_2H_5$

(ii) $CH_2 = CBr_2$

(iii) $C_6H_5CH = CH - CH_3$

(iv) $CH_3CH = CCl\ CH_3$

हल

यौगिक iii तथा iv

13.3.4 विरचन

1. **एल्काइनों से :** एल्काइनों के डाइहाइड्रोजन की परिकलित मात्रा के साथ पैलेडिकृत चारकोल की उपस्थिति में जिसे सल्फर जैसे विषाक्त यौगिकों द्वारा आंशिक निष्क्रिय किया गया हो तो इसके आंशिक अपचयन पर एल्कीन प्राप्त होते हैं। आंशिक रूप से निष्क्रिय पैलेडिकृत चारकोल को **लिंडलार अभिकर्मक** (Lindlar's catalyst) कहते हैं। इस प्रकार प्राप्त एल्कीनों की समपक्ष ज्यामिती होती है। एल्काइनों के सोडियम तथा द्रव अमोनिया के साथ अपचयन करने पर विपक्ष समावयव वाले एल्कीन बनते हैं।

(i) $RC\equiv CR_1 + H_2 \xrightarrow{Pd/C}$ R(H)C=C(R')(H)

ऐल्कीन → समपक्ष ऐल्कीन (13.30)

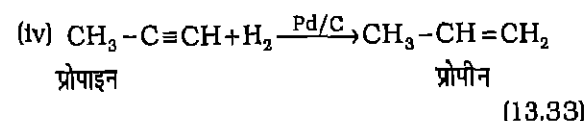
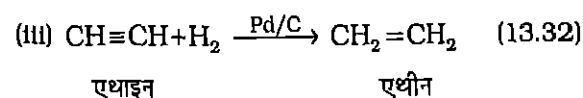
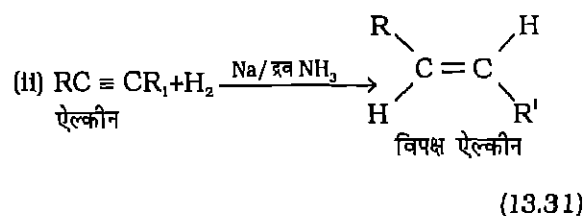
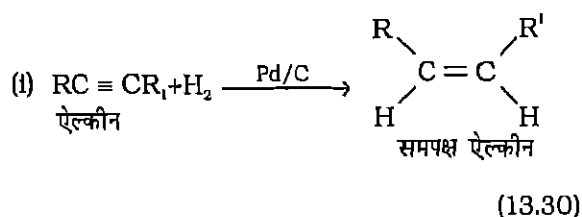
(ii) $RC\equiv CR_1 + H_2 \xrightarrow{Na/\text{द्रव } NH_3}$ R(H)C=C(H)(R')

ऐल्कीन → विपक्ष ऐल्कीन (13.31)

(iii) $CH\equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd/C} CH_2=CH_2$ (13.32)

एथाइन → एथीन

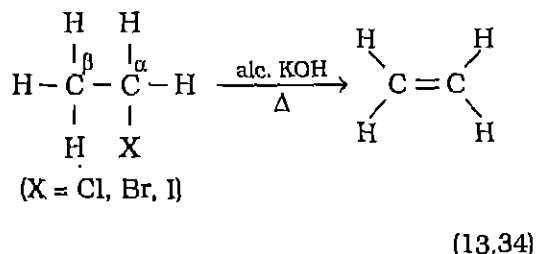
(iv) $CH_3-C\equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pd/C} CH_3-CH=CH_2$

प्रोपाइन → प्रोपीन (13.33)

क्या इस प्रकार प्राप्त प्रोपीन ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करेगी? अपने उत्तर की पुष्टि के लिए कारण खोजिए।

2. **ऐल्किल हैलाइडों से :** ऐल्किल हैलाइड (R-X) को ऐल्कोहॉली पोटाश (जैसे–ऐथेनॉल में विलेय पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड) की उपस्थिति में गरम करने पर हैलोजेन अम्ल के अणु के विलोचन पर एल्कीन बनते हैं। इस अभिक्रिया को **विहाइड्रोहैलोजेनीकरण** कहते हैं, जिसमें हैलोजेन अम्ल का विलोपन होता है। यह एक β–विलोपन अभिक्रिया का उदाहरण है। चूँकि β– कार्बन परमाणु (जिस कार्बन से हैलोजेन परमाणु जुड़ा हो, उसके अगले कार्बन परमाणु) से हाइड्रोजन का विलोपन होता है।

$$H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|\beta}{\underset{|}{C}}}}-\overset{H}{\underset{X}{\overset{|\alpha}{\underset{|}{C}}}}-H \xrightarrow[\Delta]{\text{alc. KOH}} \begin{matrix} H & & H \\ & C=C & \\ H & & H \end{matrix}$$

(X = Cl, Br, I)

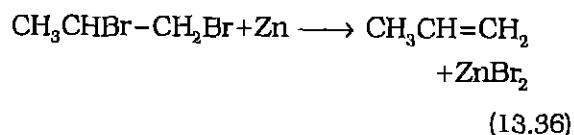
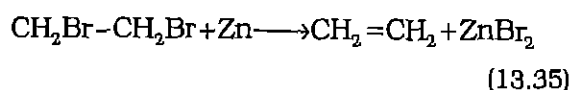
(13.34)

हैलोजेन परमाणु की प्रकृति तथा ऐल्किल समूह ही अभिक्रिया की दर निर्धारित करते हैं। ऐसा देखा गया है कि हैलोजेन परमाणु के लिए दर निम्न इस प्रकार हैं– आयोडीन > ब्रोमीन > क्लोरीन, जबकि ऐल्किल समूहों के लिए यह हैं– $3° > 2° > 1°$.

3. **सन्निध डाइहैलाइडों से :** डाइहैलाइड, जिनमें दो निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर दो हैलोजेन परमाणु उपस्थित हों, **सन्निध डाइहैलाइड** कहलाते हैं। सन्निध डाइहैलाइड जिंक धातु से अभिक्रिया करके ZnX_2 अणु का विलोपन करके एल्कीन देते हैं। इस अभिक्रिया को **विहैलोजेनीकरण** कहते हैं।

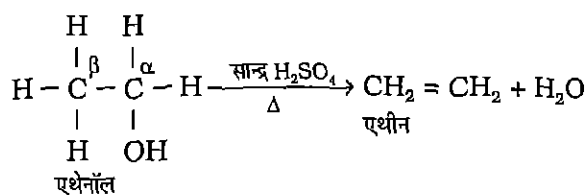
$$CH_2Br-CH_2Br+Zn \longrightarrow CH_2=CH_2+ZnBr_2$$

(13.35)

$$CH_3CHBr-CH_2Br+Zn \longrightarrow CH_3CH=CH_2 +ZnBr_2$$

(13.36)

4. **ऐल्कोहॉलों के अम्लीय निर्जलन से :** आपने एकक-12 में विभिन्न सजातीय श्रेणियों की नामकरण पद्धति का अध्ययन किया है। ऐल्कोहॉल ऐल्केन के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न होते हैं। इन्हें R-OH से प्रदर्शित करते हैं, जहाँ $R=C_nH_{2n+1}$ है। ऐल्कोहॉलों को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर जल के एक अणु का विलोपन होता है। फलतः ऐल्कीन बनती हैं। चूँकि अम्ल की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल अणु से जल का एक अणु विलोपित होता है, अतः इस अभिक्रिया को **ऐल्कोहॉलों का अम्लीय निर्जलीकरण** कहते हैं। यह β– विलोपन अभिक्रिया का उदाहरण है, क्योंकि इसमें –OH समूह, β–कार्बन परमाणु से एक हाइड्रोजन परमाणु हटाता है।

$$H-\overset{H}{\underset{H}{\overset{|\beta}{\underset{|}{C}}}}-\overset{H}{\underset{OH}{\overset{|\alpha}{\underset{|}{C}}}}-H \xrightarrow[\Delta]{\text{सान्द्र } H_2SO_4} \underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2} + H_2O$$

एथेनॉल

(13.37)

13.3.5 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

ध्रुवीय प्रकृति में अंतर के अलावा एल्कीन भौतिक गुणधर्मों में ऐल्केन से समानता दर्शाती है। प्रथम तीन सदस्य 'गैस', अगले चौदह सदस्य 'द्रव' तथा उससे अधिक कार्बन संख्या वाली सदस्य 'ठोस' होते हैं। एथीन रंगहीन तथा हलकी मधुर सुगंध वाली गैस है। अन्य सभी एल्कीन रंगहीन तथा सुगंधित, जल में अविलेय, परंतु कार्बनिक विलायकों जैसे–बेंजीन, पेट्रोलियम ईथर में विलेय होती हैं। आकार में वृद्धि होने के साथ-साथ इसके क्वथनांक में क्रमागत वृद्धि होती है, जिसमें प्रत्येक CH_2 समूह बढ़ने पर क्वथनांक में 20 से 30 K तक की वृद्धि होती है। ऐल्केनों के समान सीधी शृंखला वाले एल्कीनों का क्वथनांक समावयवी शाखित शृंखला वाले एल्कीनों की तुलना में उच्च होता है।

रासायनिक गुणधर्म

एल्कीन क्षीण बंधित π इलेक्ट्रॉनों के स्रोत होते हैं। इसलिए ये योगात्मक अभिक्रियाएँ दर्शाते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉनस्नेही C=C द्विबंध पर जुड़कर योगात्मक उत्पाद बनाते हैं। कुछ अभिकर्मकों के साथ क्रिया मुक्त-मूलक क्रियाविधि द्वारा भी होती है। एल्कीन कुछ विशेष परिस्थितियों में मुक्त-मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करती हैं। एल्कीन में ऑक्सीकरण तथा ओजोनी अपघटन अभिक्रियाएँ प्रमुख हैं। एल्कीन की विभिन्न अभिक्रियाओं का संक्षिप्त विवरण इस प्रकार है–

1. **डाइहाइड्रोजन का संकलन–** एल्कीन सूक्ष्म पिसे हुए निकेल, पैलेडियम अथवा प्लेटीनम की उपस्थिति में

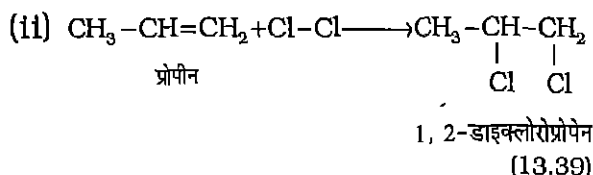
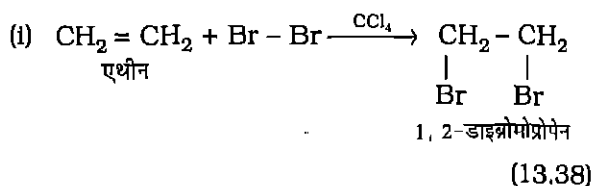
डाइहाइड्रोजन गैस के एक अणु का संकलन करके ऐल्केन बनाते हैं (13.2.2)।

2. **हैलोजेन का संकलन**– एल्कीन से संयुक्त होकर हैलोजेन जैसे ब्रोमीन या क्लोरीन **सन्निध डाइहैलाइड** देते हैं, हालाँकि आयोडीन सामान्य परिस्थितियों में संकलन अभिक्रिया प्रदर्शित नहीं करती है। ब्रोमीन द्रव का लाल-नारंगी रंग असंतृप्त स्थान पर ब्रोमीन के संकलित होने के पश्चात् लुप्त हो जाता है। इस अभिक्रिया का उपयोग असंतृप्तता के परीक्षण के लिए होता है। एल्कीन पर हैलोजेन का संकलन इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन अभिक्रिया का उदाहरण है, जिसमें चक्रीय *हैलोनियम आयन का निर्माण सम्मिलित होता है।* इसका अध्ययन आप उच्च कक्षा में करेंगे।

(i) $CH_2 = CH_2 + Br - Br \xrightarrow{CCl_4} CH_2(Br) - CH_2(Br)$ (13.38)

एथीन → 1, 2-डाइब्रोमोप्रोपेन

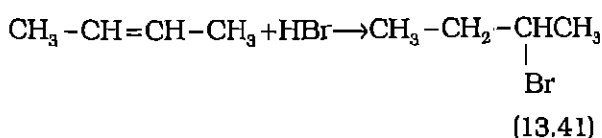
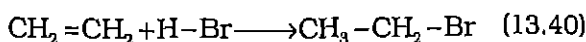
(ii) $CH_3-CH=CH_2+Cl-Cl \longrightarrow CH_3-CH(Cl)-CH_2(Cl)$ (13.39)

प्रोपीन → 1, 2-डाइक्लोरोप्रोपेन

3. ***हाइड्रोजन हैलाइडों का संकलन***– हाइड्रोजन हैलाइड, HCl, HBr, HI एल्कीनों से संयुक्त होकर ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं। हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है: HI > HBr > HCl। एल्कीनों में हैलोजेन के संकलन के समान हाइड्रोजन हैलाइड का संकलन भी इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन अभिक्रिया का उदाहरण है। इसे हम सममित तथा असममित एल्कीनों की संकलन अभिक्रियाओं से स्पष्ट करेंगे।

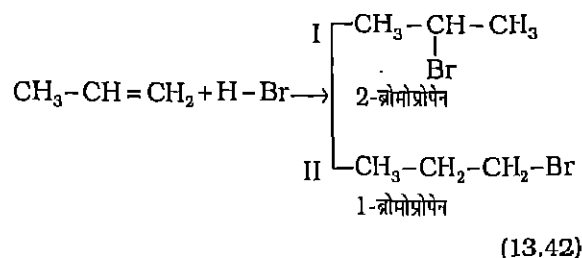
सममित एल्कीनों में HBr की योगात्मक संकलन अभिक्रिया

सममित एल्कीनों में (जब द्विआबंध पर समान समूह जुड़े हुए हों) HBr की संकलन अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन क्रियाविधि से संपन्न होती हैं।

$$CH_2=CH_2+H-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-Br \quad (13.40)$$

$$CH_3-CH=CH-CH_3+HBr \longrightarrow CH_3-CH_2-CH(Br)CH_3 \quad (13.41)$$

असममित एल्कीनों पर HBr का संकलन (मार्कोनीकॉफ नियम)

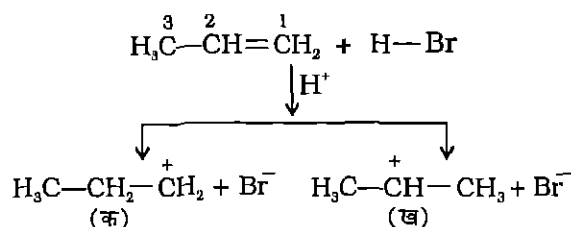
प्रोपीन पर HBr का संकलन कैसे होगा? इसमें दो संभावित उत्पाद I तथा II हो सकते हैं।

$$CH_3-CH=CH_2+H-Br \longrightarrow \begin{cases} \text{I} \quad CH_3-CH(Br)-CH_3 \quad \text{2-ब्रोमोप्रोपेन} \\ \text{II} \quad CH_3-CH_2-CH_2-Br \quad \text{1-ब्रोमोप्रोपेन} \end{cases} \quad (13.42)$$

रूसी रसायनविद् मार्कोनीकॉफ ने सन् 1869 में इन अभिक्रियाओं का व्यापक अध्ययन करने के पश्चात् एक नियम प्रतिपादित किया, जिसे **मार्कोनीकॉफ का नियम** कहते हैं। इस नियम के अनुसार, योज्य (वह अभिकर्मक, जिसका संकलन हो रहा है) का अधिक ऋणात्मक भाग उस कार्बन पर संयुक्त होता है, जिस पर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या कम हो। अत: इस नियम के अनुसार उत्पाद (I) 2- ब्रोमोप्रोपेन अपेक्षित है। वास्तविक व्यवहार में यह अभिक्रिया का मुख्य उत्पाद है। अत: मार्कोनीकॉफ नियम के व्यापकीकरण को अभिक्रिया की क्रियाविधि से अच्छी तरह समझा जा सकता है।

क्रियाविधि

हाइड्रोजन ब्रोमाइड इलेक्ट्रॉनस्नेही H^+ देता है, जो द्विआबंध पर आक्रमण करके नीचे दिए गए कार्बधनायन (Carbocation) बनाता है–

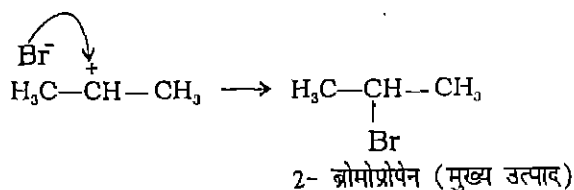
$$\overset{3}{H_3C}-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2} + H-Br \xrightarrow{H^+}$$

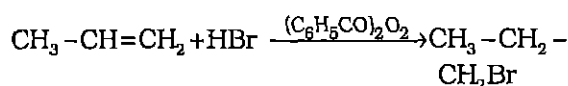
$$H_3C-CH_2-\overset{+}{C}H_2 + Br^- \text{ (क)} \qquad H_3C-\overset{+}{C}H-CH_3 + Br^- \text{ (ख)}$$

यहाँ 'क' कम स्थायी प्राथमिक कार्बधनायन है जबकि 'ख' अधिक स्थायी द्वितीयक कार्बधनायन है।

(i) द्वितीयक कार्बधनायन, (ख) प्राथमिक कार्बधनायन (क) की तुलना में अधिक स्थायी होता है। अत: द्वितीयक कार्बधनायन प्रधान रूप से बनेगा, क्योंकि यह शीघ्र निर्मित होता है।

(ii) कार्बधनायन (ख) में Br^- के आक्रमण से उत्पाद इस प्रकार बनता है–

$$\overset{\frown}{Br^-} \quad H_3C-\overset{+}{C}H-CH_3 \longrightarrow H_3C-\underset{Br}{\underset{|}{C}H}-CH_3$$

2- ब्रोमोप्रोपेन (मुख्य उत्पाद)

प्रति मार्कोनीकॉफ़ संकलन अथवा परॉक्साइड प्रभाव अथवा खराश प्रभाव– परॉक्साइड की उपस्थिति में असममित एल्कीनों (जैसे– प्रोपीन) से HBr का संकलन प्रति मार्कोनीकॉफ नियम से होता है। ऐसा केवल HBr के साथ होता है, HCl एवं HI के साथ नहीं। इस संकलन अभिक्रिया का अध्ययन एम.एस. खराश तथा एफ.आर. मेयो द्वारा सन् 1933 में शिकागो विश्वविद्यालय में किया गया। अतः इस अभिक्रिया को **परॉक्साइड या खराश प्रभाव** (Kharach effect) या **संकलन अभिक्रिया का प्रति मार्कोनीकॉफ नियम** कहते हैं।

$$CH_3-CH=CH_2+HBr \xrightarrow{(C_6H_5CO)_2O_2} CH_3-CH_2-CH_2Br$$

1- ब्रोमोप्रोपेन 2- ब्रोमोप्रोपेन

परॉक्साइड प्रभाव, मुक्त-मूलक शृंखला क्रियाविधि द्वारा होता है, जिसकी क्रियाविधि नीचे दी गई है।

(i) $$C_6H_5-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{||}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{\text{समांशन}} 2C_6H_5-\overset{O}{\overset{||}{C}}-\ddot{O}: \rightarrow 2\dot{C}_6H_5+2CO_2$$

बेंजॉयल परॉक्साइड

(ii) $$\dot{C}_6H_5+H-Br \xrightarrow{\text{समांशन}} C_6H_6+\dot{B}r$$

(iii) $$CH_3-CH=CH_2 + \dot{B}r \xrightarrow{\text{समांशन}}$$

$$CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{C}H}-\dot{C}H_2 \qquad CH_3-\dot{C}H-CH_2-Br$$

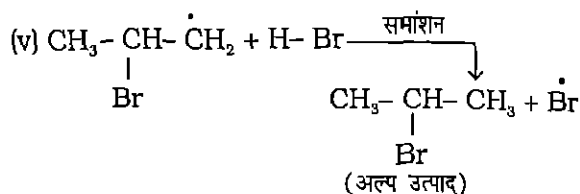
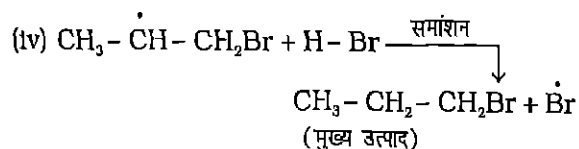
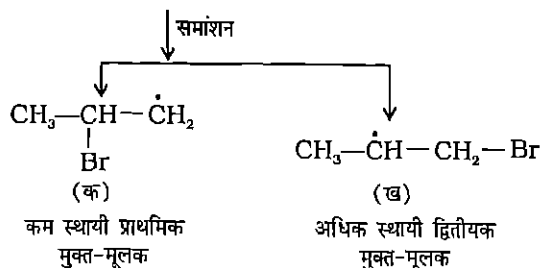
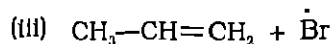
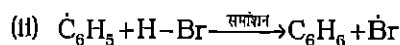
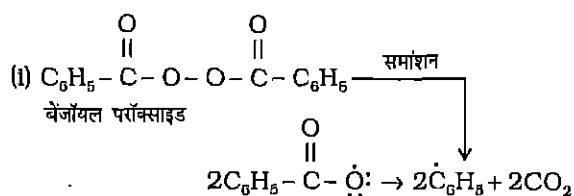
(क) कम स्थायी प्राथमिक मुक्त-मूलक

(ख) अधिक स्थायी द्वितीयक मुक्त-मूलक

(iv) $$CH_3-\dot{C}H-CH_2Br+H-Br \xrightarrow{\text{समांशन}} CH_3-CH_2-CH_2Br+\dot{B}r$$

(मुख्य उत्पाद)

(v) $$CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{C}H}-\dot{C}H_2+H-Br \xrightarrow{\text{समांशन}} CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{C}H}-CH_3+\dot{B}r$$

(अल्प उत्पाद)

उपरोक्त क्रिया (iii) से प्राप्त द्वितीयक मुक्त-मूलक प्राथमिक मुक्त-मूलक की तुलना में अधिक स्थायी होता है, जिसके कारण 1-ब्रोमोप्रोपेन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है। यह ध्यान रखने योग्य बात है कि परॉक्साइड प्रभाव HCl तथा HI के संकलन में प्रदर्शित नहीं होता है। यह इस तथ्य पर आधारित है कि HCl का आबंध ($430.5\ kJ\ mol^{-1}$), H-Br के आबंध ($363.7\ kJ\ mol^{-1}$) की तुलना में प्रबल होता है। जो $\dot{C}_6H_5$ मुक्त-मूलक द्वारा विदलित नहीं हो पाता। यद्यपि HI ($296.8\ kJ\ mol^{-1}$) का आबंध दुर्बल होता है, परंतु आयोडीन मुक्त-मूलक द्विआबंध पर संकलन करने की बजाय आपस में संयुक्त होकर आयोडीन अणु बनाते हैं।

उदाहरण 13.12

हेक्स-1-ईन की HBr के साथ संकलन अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम दीजिए।

(i) परॉक्साइड की अनुपस्थिति में (ii) परॉक्साइड की उपस्थिति में।

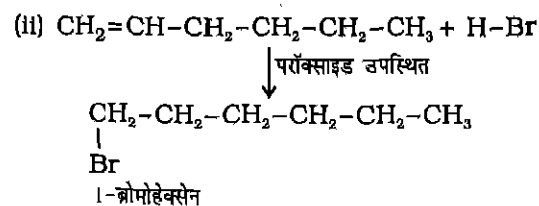
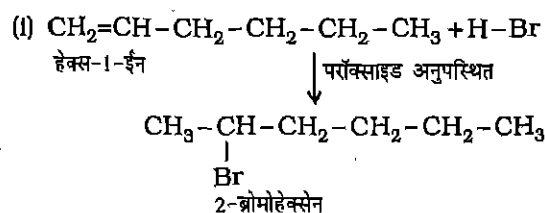
हल

(i) $$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3+H-Br \xrightarrow{\text{परॉक्साइड अनुपस्थित}} CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{C}H}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

हेक्स-1-ईन; 2-ब्रोमोहेक्सेन

(ii) $$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3+H-Br \xrightarrow{\text{परॉक्साइड उपस्थित}} \underset{Br}{\underset{|}{C}H_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

1-ब्रोमोहेक्सेन

---

4. सल्फ्यूरिक अम्ल का संकलन– एल्कीनों की ठंडे सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल से क्रिया मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होती है तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट बनते हैं।

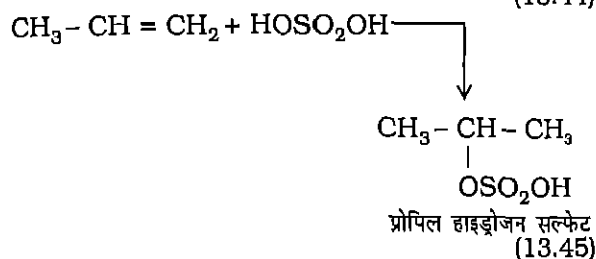
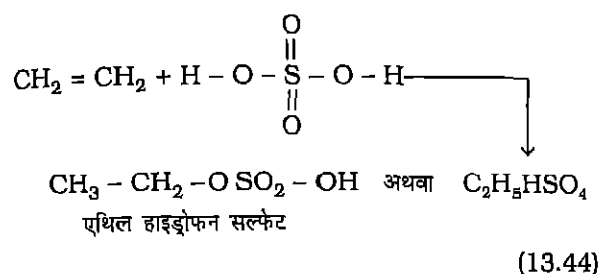
$$CH_2=CH_2+H-O-\overset{O}{\underset{O}{\overset{||}{\underset{||}{S}}}}-O-H \longrightarrow CH_3-CH_2-OSO_2-OH \text{ अथवा } C_2H_5HSO_4$$

एथिल हाइड्रोजन सल्फेट

(13.44)

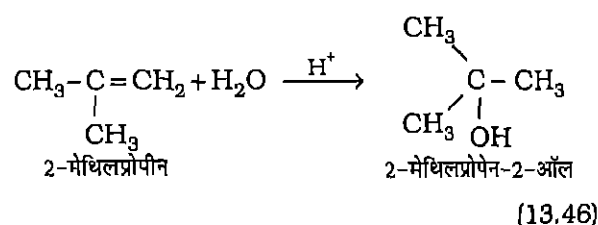
$$CH_3-CH=CH_2+HOSO_2OH \longrightarrow CH_3-\underset{OSO_2OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

प्रोपिल हाइड्रोजन सल्फेट

(13.45)

5. जल का संकलन– एल्कीन, सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की कुछ बूँदों की उपस्थिति में जल के साथ मार्कोनीकॉफ नियमानुसार अभिक्रिया करके ऐल्कोहॉल बनाते हैं।

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+H_2O \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

2-मेथिलप्रोपीन → 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल

(13.46)

6. ऑक्सीकरण– एल्कीन ठंडे, तनु, जलीय पोटैशियम परमैंगनेट, विलयन (बेयर अभिकर्मक) के साथ अभिक्रिया करके संनिध ग्लाइकॉल बनाती हैं। पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का विरंजीकरण असंतृप्तता का परीक्षण है।

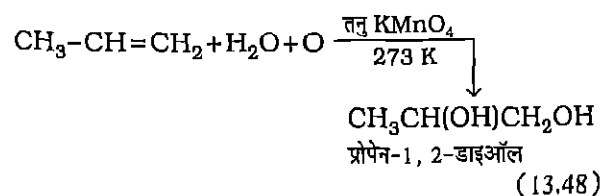
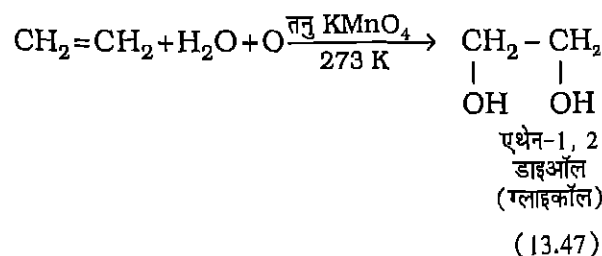
$$CH_2=CH_2+H_2O+O \xrightarrow[273\ K]{\text{तनु } KMnO_4} \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

एथेन-1, 2 डाइऑल (ग्लाइकॉल)

(13.47)

$$CH_3-CH=CH_2+H_2O+O \xrightarrow[273\ K]{\text{तनु } KMnO_4} CH_3CH(OH)CH_2OH$$

प्रोपेन-1, 2-डाइऑल

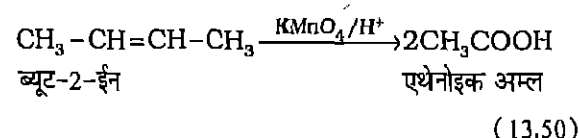
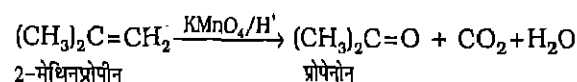
(13.48)

अम्लीय पोटैशियम परमैंगनेट अथवा अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट, एल्कीन को कीटोन और अम्ल में ऑक्सीकृत करते हैं। उत्पाद की प्रकृति, एल्कीन की प्रकृति तथा प्रायोगिक परिस्थितियों पर निर्भर करती है।

$$(CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} (CH_3)_2C=O + CO_2+H_2O$$

2-मेथिनप्रोपीन → प्रोपेनोन

$$CH_3-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} 2CH_3COOH$$

ब्यूट-2-ईन → एथेनोइक अम्ल

(13.50)

7. ओजोनी अपघटन– ओजोनी अपघटन में एल्कीन O_3 का संकलन कर ओजोनाइड बनाते हैं और Zn-H_2O के द्वारा ओजोनाइड का विदलन छोटे अणुओं में हो जाता है। यह अभिक्रिया एल्कीन तथा अन्य असंतृप्त यौगिकों में द्विआबंध की स्थिति निश्चित करने के लिए उपयोग में आती है।

$$CH_3CH=CH_2+O_3 \longrightarrow CH_3-CH\langle O \rangle CH_2 \text{ (O–O)}$$

प्रोपीन → प्रोपीन ओजोनाइड

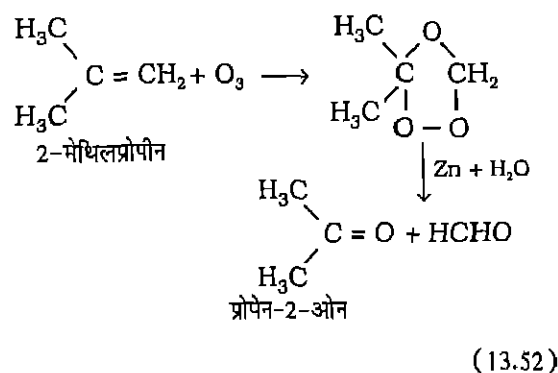
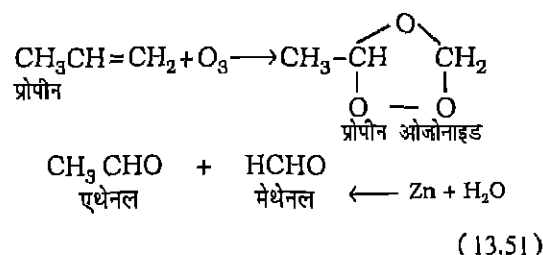
$$\xrightarrow{Zn+H_2O} CH_3CHO + HCHO$$

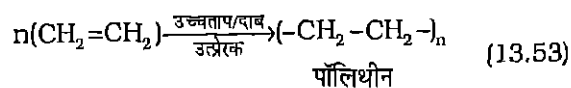
एथेनल + मेथेनल

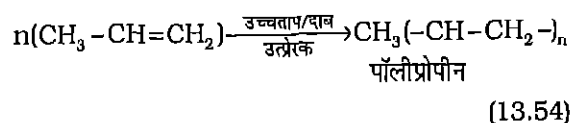
(13.51)

$$(H_3C)_2C=CH_2+O_3 \longrightarrow (H_3C)_2C\langle O \rangle CH_2 \text{ (O–O)} \xrightarrow{Zn+H_2O} (H_3C)_2C=O+HCHO$$

2-मेथिलप्रोपीन → प्रोपेन-2-ओन

(13.52)

8. बहुलीकरण– आप पॉलिथीन की थैलियों तथा पॉलिथीन शीट से परिचित होंगे। अधिक संख्या में एथीन अणुओं का उच्च ताप, उच्च दाब तथा उत्प्रेरक की उपस्थिति में संकलन करने से पॉलिथीन प्राप्त होती है। इस प्रकार प्राप्त बृहद् अणु **बहुलक** कहलाते हैं। इस अभिक्रिया को **'बहुलकीकरण'** कहते हैं। सरल यौगिक, जिनसे बहुलक प्राप्त होते हैं, **एकलक** कहलाते हैं।

$$n(CH_2{=}CH_2) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\text{उच्चताप/दाब}} (-CH_2-CH_2-)_n \quad (13.53)$$
पॉलिथीन

अन्य एल्कीन भी बहुलकीकरण अभिक्रिया प्रदर्शित करती हैं।

$$n(CH_3-CH{=}CH_2) \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\text{उच्चताप/दाब}} CH_3(-CH-CH_2-)_n \quad (13.54)$$
पॉलीप्रोपीन

बहुलकों का उपयोग प्लास्टिक के थैले, निष्पीडित बोतल, रेफ्रिजरेटर डिश, खिलौने, पाइप, रेडियो तथा टी.वी. कैबिनेट आदि के निर्माण में किया जाता है। पॉलिप्रोपीन का उपयोग दूध के कैरेट, प्लास्टिक की बाल्टियाँ तथा अन्य संचलित (Moulded) वस्तुओं के उत्पादन के लिए किया जाता है, हालाँकि अब पॉलिथीन तथा पॉलिप्रोपीन का बृहत् उपयोग हमारे लिए एक चिंता का विषय बन गया है।

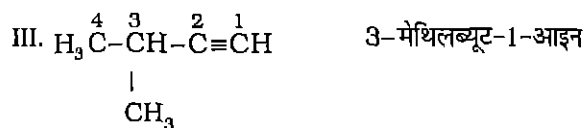
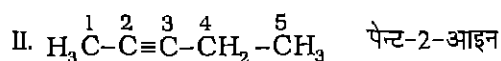
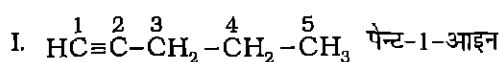
13.4 एल्काइन

एल्कीन की तरह एल्काइन भी असंतृप्त हाइड्रोकार्बन हैं। इनमें दो कार्बन परमाणुओं के मध्य एक त्रिआबंध होता है। ऐल्केन तथा एल्कीन की तुलना में, एल्काइन में हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या कम होती है। इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} है। एल्काइन श्रेणी का प्रथम स्थायी सदस्य एथाइन है, जो **ऐसीटिलीन** नाम से प्रचलित है। ऐसीटिलीन का उपयोग आर्क वल्डिंग के लिए ऑक्सीऐसीटिलीन ज्वाला के रूप में होता है, जो ऑक्सीजन गैस तथा ऐसीटिलीन को मिश्रित करने से बनती है। एल्काइन कई कार्बनिक यौगिकों के लिए प्रारंभिक पदार्थ है। अतः इस श्रेणी के कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन रुचिकर है।

13.4.1 नामपद्धति तथा समावयवता

सामान्य पद्धति में एल्काइन ऐसीटिलीन के व्युत्पन्न के नाम से जाने जाते हैं। आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति में संगत ऐल्केन में अनुलग्न 'ऐन' का 'आइन' द्वारा प्रतिस्थापन करके एल्काइन को संगत ऐल्केन के व्युत्पन्न नाम से जाना जाता है। त्रिआबंध की स्थिति प्रथम त्रि-आबंधित कार्बन से इंगित की जाती है। एल्काइन श्रेणी के कुछ सदस्यों के सामान्य तथा आई.यू.पी.ए.सी. नाम सारणी 13.2 में दिए गए हैं।

जैसा आपने पहले पढ़ा है, एथाइन तथा प्रोपाइन अणुओं की केवल एक ही संरचना होती है, किंतु ब्यूटाइन में दो संरचनाएँ संभावित हैं– (1) ब्यूट-1-आइन (2) ब्यूट-2-आइन। चूँकि दोनों यौगिक त्रि-आबंध की स्थिति के कारण संरचना में भिन्न है। अतः ये समावयव **स्थिति समावयव** कहलाते हैं। आप कितने प्रकार से अगले सजात की संरचना को बना सकते हैं? अर्थात् अगला एल्काइन (जिसका अणुसूत्र C_6H_8 है) के पाँच कार्बन परमाणुओं को सतत् शृंखला तथा पार्श्व शृंखला के रूप में व्यवस्थित करने पर निम्नलिखित संरचनाएँ संभव हैं–

संरचना	IUPAC नाम
I. $\overset{1}{H}\overset{}{C}{\equiv}\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$	पेन्ट-1-आइन
II. $H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}{\equiv}\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$	पेन्ट-2-आइन
III. $H_3\overset{4}{C}-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}{\equiv}\overset{1}{C}H$	3-मेथिलब्यूट-1-आइन

संरचना-सूत्र I एवं II स्थिति समावयव तथा संरचना सूत्र I एवं III अथवा II एवं III शृंखला समावयव के उदाहरण हैं

उदाहरण 13.13

एल्काइन श्रेणी के पाँचवें सदस्य के विभिन्न समावयवों की संरचना एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए। विभिन्न समावयवी युग्म किस प्रकार की समावयवता दर्शाते हैं?

हल

एल्काइन श्रेणी के पाँचवे सदस्य का अणुसूत्र C_6H_{10} होता है इसके संभावित समवयव इस प्रकार है–

(क) $HC \equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
हेक्स-1-आइन

(ख) $CH_3-C \equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$
हेक्स-2-आइन

(ग) $CH_3-CH_2-C \equiv C-CH_2-CH_3$
हेक्स-3-आइन

सारणी 13.2 एल्काइन C_nH_{2n-2} श्रेणी के सामान्य तथा I.U.P.A.C नाम

n का मान	सूत्र	संरचना-सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
2	C_2H_2	$HC \equiv CH$	ऐसीटिलीन	एथाइन
3	C_3H_4	$CH_3\text{-}C \equiv CH$	मेथिल ऐसीटिलीन	प्रोपाइन
4	C_4H_6	$CH_3CH_2C \equiv CH$	एथिल ऐसीटिलीन	ब्यूट-1-आइन
4	C_4H_6	$CH_3\text{-}C \equiv C\text{-}CH_3$	डाइमेथिल ऐसीटिलीन	ब्यूट-2-आइन

(घ) $HC\equiv C-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

3-मेथिलपेन्ट-1-आइन

(ङ) $HC\equiv C-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

4-मेथिलपेन्ट-1-आइन

(च) $CH_3-C\equiv C-CH(CH_3)-CH_3$

4-मेथिलपेन्ट-2-आइन

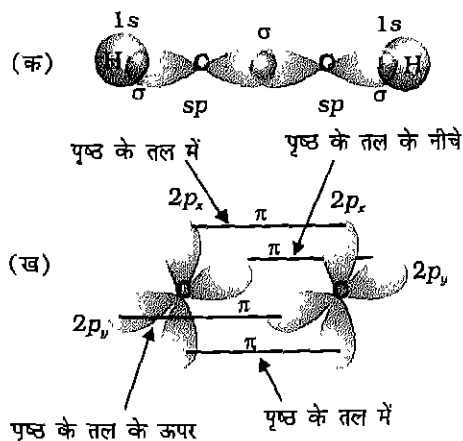
(छ) $HC\equiv C-C(CH_3)_2-CH_3$

3, 3-डाइमेथिलब्यूट-1-आइन

उपरोक्त समावयव-शृंखला समावयवता एवं स्थिति समावयवता के उदाहरण हैं।

13.4.2 त्रि-आबंध की संरचना

एथाइन, एल्काइन श्रेणी का सरलतम अणु है। एथाइन की संरचना चित्र 13.6 में दर्शायी गई है।

एथाइन के प्रत्येक कार्बन परमाणु के साथ दो *sp* संकरित कक्षकों के समअक्षीय अतिव्यापन से कार्बन-कार्बन सिग्माआबंध बनता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु का शेष *sp* संकरित कक्षक अंतरनाभिकीय अक्ष के सापेक्ष हाइड्रोजन परमाणु के 1s कक्षक के साथ अतिव्यापन करके, दो C-H सिग्मा आबंध बनाते हैं,

चित्र 13.6 आबंध कोण तथा आबंध लंबाई दर्शाता एथाइन का कक्षीय आरेख (क) σ अतिव्यापन (ख) π अतिव्यापन

H-C-C आबंध कोण 180° का होता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु के पास C-C आबंध तथा तल के लंबवत् असंकरित *p*-कक्षक होते हैं। एक कार्बन परमाणु का 2*p* कक्षक दूसरे के समांतर होता है, जो समपार्श्विक अतिव्यापन करके दो कार्बन परमाणुओं के मध्य दो (पाई) बंध बनाते हैं। अत: एथाइन अणु में एक C-C (सिग्मा) आबंध दो C-H सिग्मा आबंध तथा दो C-C (पाई) आबंध होते हैं।

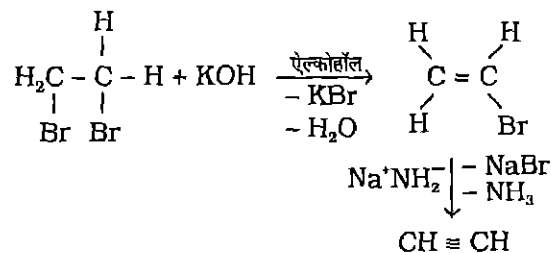
C≡C की आबंध सामर्थ्य बंध एंथैल्पी 823 $kJ\ mol^{-1}$ है, जो C=C द्विआबंध बंध ऐंथैल्पी 681 $kJ\ mol^{-1}$ और C-C एकल आबंध बंध एंथैल्पी 348 $kJ\ mol^{-1}$ अधिक होती है। C≡C की त्रिआबंध लंबाई (120pm), C=C द्विआबंध (134 pm) तथा C-C एकल आबंध (154 pm) तुलना में छोटी होती है। अक्षों पर दो कार्बन परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन अभ्र अंतरानाभिकीय सममित बेलनाकार स्थिति में होते हैं। एथाइन एक रेखीय अणु है।

13.4.3 विरचन

1. कैल्सियम कार्बाइड से-

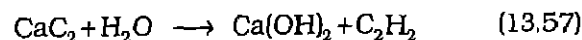
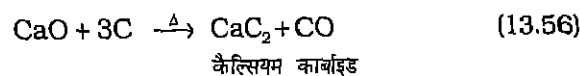
जल के साथ कैल्सियम कार्बाइड की अभिक्रिया पर औद्योगिक रूप से एथाइन बनाई जाती है। कोक तथा बिना बुझे चूने को

$$H_2C(Br)-CH(Br)-H + KOH \xrightarrow[-KBr,\ -H_2O]{\text{ऐल्कोहॉल}} HBrC=CH_2... $$

$$\underset{Br\ \ Br}{H_2C-C(H)-H} + KOH \xrightarrow[-KBr\ -H_2O]{\text{ऐल्कोहॉल}} (H)(H)C=C(H)(Br) \xrightarrow[-NaBr\ -NH_3]{Na^+NH_2^-} CH\equiv CH$$

गरम करके कैल्सियम कार्बाइड बनाया जाता है। चूना पत्थर से निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा बिना बुझा चूना प्राप्त होता है-

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2 \qquad (13.55)$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{कैल्सियम कार्बाइड}}{CaC_2} + CO \qquad (13.56)$$

$$CaC_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \qquad (13.57)$$

2. सन्निध डाइहैलाइडों से-

सन्निध डाइहैलाइडों की अभिक्रिया ऐल्कोहॉली पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड से कराने पर इनका विहाइड्रोहैलोजनीकरण होता है। हाइड्रोजन हैलाइड के एक अणु विलोपित करने से ऐल्किनाइल हैलाइड प्राप्त होता है, जो सोडामाइड के साथ उपचार कराने पर एल्काइन देते हैं।

13.4.4 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

एल्काइनों के भौतिक गुण, एल्कीनों तथा ऐल्केनों के समान होते हैं। प्रथम तीन सदस्य गैस, अगले आठ सदस्य द्रव तथा शेष उच्चतर सदस्य ठोस होते हैं। समस्त एल्काइन रंगहीन होते हैं। एथाइन की आभिलाक्षणिक गंध होती है। इसके अन्य सदस्य गंध हीन होते हैं। एल्काइन दुर्बल ध्रुवीय, जल से हलके तथा जल में अमिश्रणीय होते हैं, परंतु कार्बनिक विलायकों जैसे–ईथर, कार्बनटेट्राक्लोराइड और बेंजीन में विलेय होते हैं। इनके गलनांक, क्वथनांक तथा घनत्व अणुभार के साथ बढ़ते हैं।

रासायनिक गुणधर्म

एल्काइन सामान्यतया अम्लीय प्रकृति, योगात्मक तथा बहुलकीकरण अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करती है, वे इस प्रकार हैं–

(क) एल्काइन का अम्लीय गुण– सोडियम धातु या सोडामाइड ($NaNH_2$) प्रबल क्षारक होते हैं। ये एथाइन के साथ अभिक्रिया करके डाइहाइड्रोजन मुक्त कर सोडियम ऐसीटिलाइड बनाते हैं। इस प्रकार की अभिक्रयाएँ एथीन तथा एथेन प्रदर्शित नहीं करते। यह परीक्षण एथीन तथा ऐथेन की तुलना में एथाइन की अम्लीय प्रकृति को इंगित करता है। ऐसा क्यों है? क्या इसकी संरचना तथा संकरण के कारण होता है? आप यह अध्ययन कर चुके हैं कि एथाइन में हाइड्रोजन परमाणु *sp* संकरित कार्बन परमाणु से, एथीन में sp^2 संकरित कार्बन परमाणु से तथा एथेन में sp^3 संकरित कार्बन परमाणु से जुड़ा रहता है। एथाइन के *sp* संकरित कक्षक में अधिकतम S गुण (50%) के कारण उसमें उच्च विद्युत्ऋणात्मकता होती है। अत: ये एथाइन में C-H आबंध के साझा इलेक्ट्रॉनों को, एथीन में कार्बन के sp^2 संकरित कक्षक तथा एथेन में कार्बन के sp^3 संकरित कक्षकों की तुलना में अपनी ओर अधिक आकर्षित करेंगे, जिससे एथेन तथा एथीन की तुलना में एथाइन में हाइड्रोजन परमाणु प्रोटॉन के रूप में आसानी से विलोपित हो जाएँगे। अत: त्रिआबंधित कार्बन परमाणु से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय प्रकृति के होते हैं।

$$HC \equiv CH + Na \rightarrow HC \equiv C^{-}Na^{+} + \tfrac{1}{2}H_2$$

सोडियम ऐथेनाइड

(13.59)

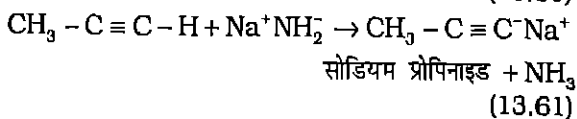
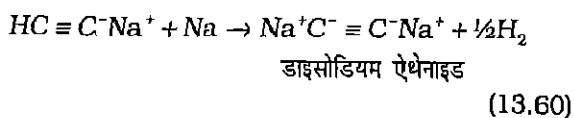
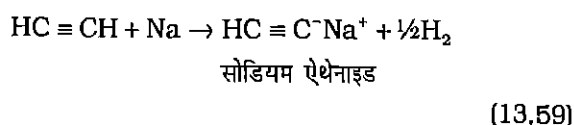
$$HC \equiv C^{-}Na^{+} + Na \rightarrow Na^{+}C^{-} \equiv C^{-}Na^{+} + \tfrac{1}{2}H_2$$

डाइसोडियम ऐथेनाइड

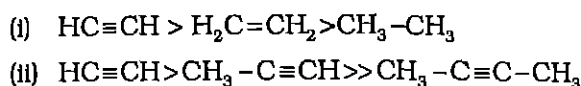
(13.60)

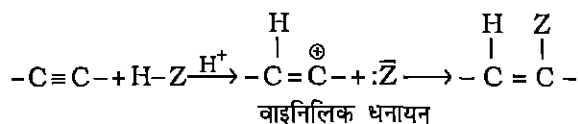
$$CH_3 - C \equiv C - H + Na^{+}NH_2^{-} \rightarrow CH_3 - C \equiv C^{-}Na^{+} + NH_3$$

सोडियम प्रोपिनाइड

(13.61)

यह ध्यान रखने योग्य बात है कि त्रिआबंध से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय होते हैं, परंतु एल्काइन के समस्त हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय नहीं होते। उपर्युक्त अभिक्रियाएँ एल्कीन तथा ऐल्केन प्रदर्शित नहीं करते हैं। यह परीक्षण एल्काइन, एल्कीन तथा ऐल्केन में विभेद करने हेतु प्रयुक्त किया जाता है। ब्यूट-1-आइन तथा ब्यूट-2-आइन की उपरोक्त अभिक्रिया कराने पर क्या होगा? ऐल्केन, एल्कीन तथा एल्काइन निम्नलिखित क्रम में अम्लीय प्रकृति दर्शाते हैं–

(i) $HC \equiv CH > H_2C = CH_2 > CH_3 - CH_3$

(ii) $HC \equiv CH > CH_3 - C \equiv CH >> CH_3 - C \equiv C - CH_3$

(ख) योगात्मक अभिक्रिया– एल्काइनों में त्रिआबंध होता है। *अत:* यह डाइहाइड्रोजन, हैलोजेन, हाइड्रोजन हैलाइड आदि के दो अणुओं से योग करते हैं। संकलन उत्पाद निम्नलिखित पदों में बनता है–

$$-C \equiv C - + H - Z \xrightarrow{H^+} -\overset{H}{\overset{|}{C}} = \overset{\oplus}{C} - + :\bar{Z} \longrightarrow -\overset{H}{\overset{|}{C}} = \overset{Z}{\overset{|}{C}} -$$

वाइनिलिक धनायन

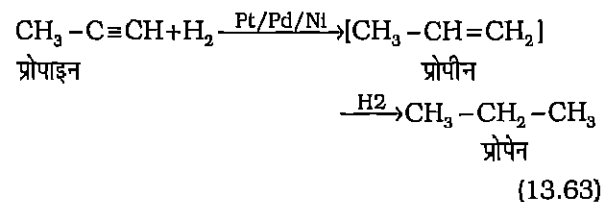
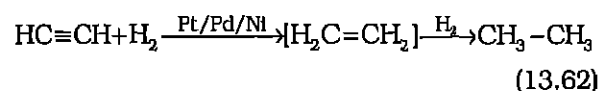
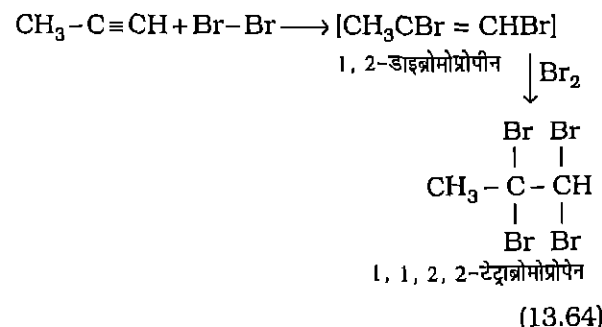
बना हुआ संकलन उत्पाद सामान्यतया वाइनिलिक धनायन के स्थायित्व पर निर्भर करता है। असममित एल्काइनों में संकलन मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार होता है। एल्काइनों में अधिकतर अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन अभिक्रियाएँ हैं, जिनके कुछ उदाहरण दिए जा रहे हैं–

(i) डाइहाइड्रोजन का संकलन

$$HC \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} [H_2C = CH_2] \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_3 \quad (13.62)$$

$$\underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3 - C \equiv CH} + H_2 \xrightarrow{Pt/Pd/Ni} \underset{\text{प्रोपीन}}{[CH_3 - CH = CH_2]} \xrightarrow{H2} \underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3 - CH_2 - CH_3} \quad (13.63)$$

(ii) हैलोजेनों का संकलन

$$CH_3 - C \equiv CH + Br - Br \longrightarrow \underset{\text{1, 2-डाइब्रोमोप्रोपीन}}{[CH_3CBr = CHBr]} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{1, 1, 2, 2-टेट्राब्रोमोप्रोपेन}}{CH_3 - CBr_2 - CHBr_2} \quad (13.64)$$

इस संकलन पर ब्रोमीन का लाल-नारंगी रंग विरंजीकृत हो जाता है। अत: इसे असंतृप्तता के परीक्षण के लिए प्रयुक्त किया जाता है।

(iii) हाइड्रोजन हैलाइडो का संकलन– एल्काइनों में हाइड्रोजन हैलाइड (HCl, HBr, HI) के दो अणु के संकलन से जैम डाइहैलाइड (जिनमें एक ही कार्बन परमाणु पर दो हैलोजेन जुड़े हों) बनते हैं।

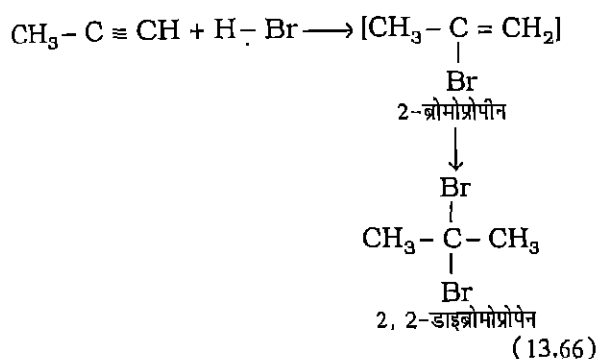
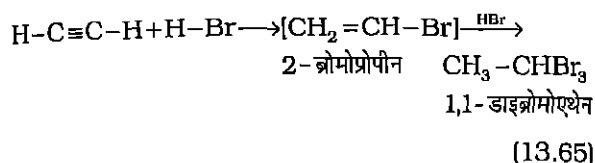
$$H-C\equiv C-H+H-Br \longrightarrow [CH_2=CH-Br] \xrightarrow{HBr} CH_3-CHBr_2$$

2-ब्रोमोप्रोपीन 1,1-डाइब्रोमोएथेन

(13.65)

$$CH_3-C\equiv CH + H-Br \longrightarrow [CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{C}}=CH_2] \longrightarrow CH_3-\overset{Br}{\overset{|}{\underset{Br}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

2-ब्रोमोप्रोपीन 2, 2-डाइब्रोमोप्रोपेन

(13.66)

(iv) जल का संकलन– ऐल्केन तथा एल्कीन की भाँति एल्काइन भी जल में अमिश्रणीय होते हैं और जल से अभिक्रिया नहीं करते हैं। एल्काइन 333K पर मर्क्यूरिक सल्फेट तथा तुन सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में जल के एक अणु के साथ संयुक्त होकर कार्बोनिल यौगिक देते हैं।

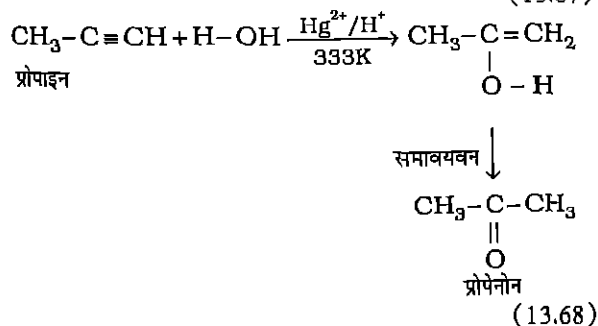
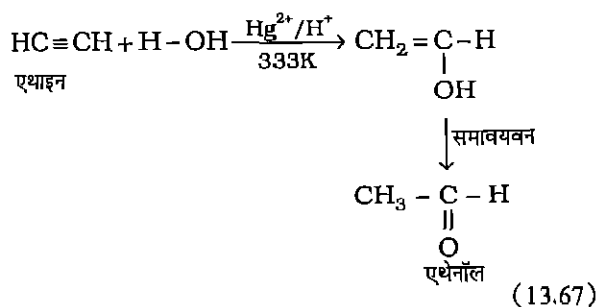
$$HC\equiv CH + H-OH \xrightarrow[333K]{Hg^{2+}/H^+} CH_2=\underset{OH}{\underset{|}{C}}-H \xrightarrow{\text{समावयवन}} CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}}-H$$

एथाइन एथेनॉल

(13.67)

$$CH_3-C\equiv CH + H-OH \xrightarrow[333K]{Hg^{2+}/H^+} CH_3-\underset{O-H}{\underset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{\text{समावयवन}} CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3$$

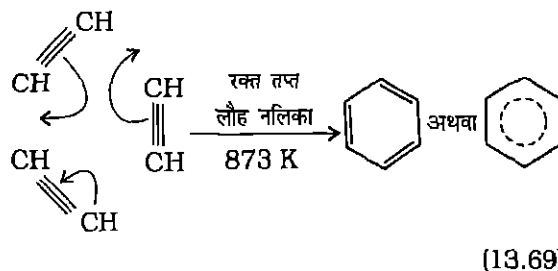
प्रोपाइन प्रोपेनोन

(13.68)

(v) बहुलकीकरण

(क) रैखिक बहुलकीकरण– अनुकूल परिस्थितियों में एथाइन का रैखिक बहुलकीकरण होने से पॉलिऐसीटिलीन अथवा पॉलिएथाइन बनता है, जो उच्चतर अणुभार वाले पॉलिएथाइन इकाइयों $CH=CH-CH=CH$ से युक्त होता है। इसे $(-CH=CH-CH=CH-)_n$ प्रदर्शित किया जा सकता है। विशिष्ट परिस्थितियों में ये बहुलक विद्युत् के सुचालक होते हैं। अत: पॉलिऐसीटिलीन की इस फिल्म का उपयोग बैटरियों में इलेक्ट्रॉड के रूप में किया जाता है। धातु चालकों की अपेक्षा यह फिल्म हलकी, सस्ती तथा सुचालक होती है।

(ख) चक्रीय बहुलकीकरण– एथाइन को रक्ततप्त लौह नलिका में 873K पर प्रवाहित कराने पर उसका चक्रीय बहुलकीकरण हो जाता है। एथाइन के तीन अणु बहुलीकीकृत होकर बेंजीन बनाते हैं, जो बेंजीन व्युत्पन्न, रंजक, औषधि तथा अनेक कार्बनिक यौगिकों के प्रारंभिक अणु है। यह ऐलीफैटिक यौगिकों को ऐरोमैटिक यौगिकों में परिवर्तित करने के लिए सर्वोत्तम पथ है।

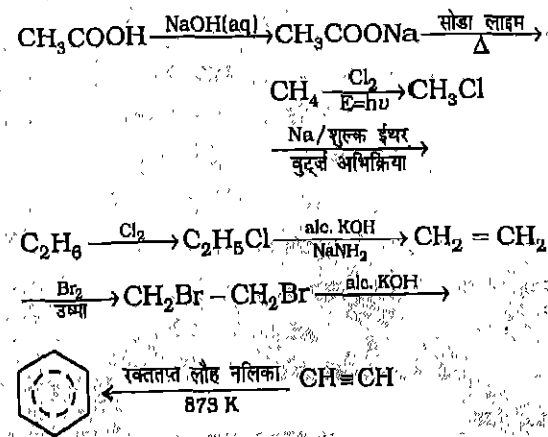
$$3\,CH\equiv CH \xrightarrow[873\,K]{\text{रक्त तप्त लौह नलिका}} C_6H_6 \text{ (बेंजीन) अथवा}$$

(13.69)

उदाहरण 13.14

आप एथेनोइक अम्ल को बेंजीन में कैसे परिवर्तित करेंगे?

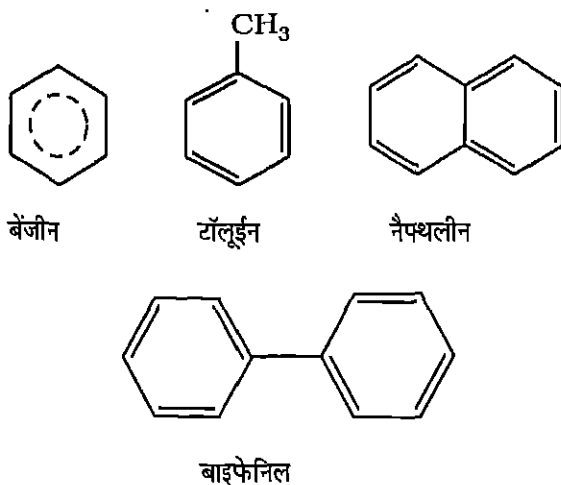
हल

$$CH_3COOH \xrightarrow{NaOH(aq)} CH_3COONa \xrightarrow[\Delta]{\text{सोडा लाइम}} CH_4 \xrightarrow[E=h\upsilon]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[\text{वुर्ट्ज अभिक्रिया}]{Na/\text{शुष्क ईथर}}$$

$$C_2H_6 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5Cl \xrightarrow[NaNH_2]{alc.\ KOH} CH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{उष्मा}]{Br_2} CH_2Br-CH_2Br \xrightarrow{alc.\ KOH}$$

13.5 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन

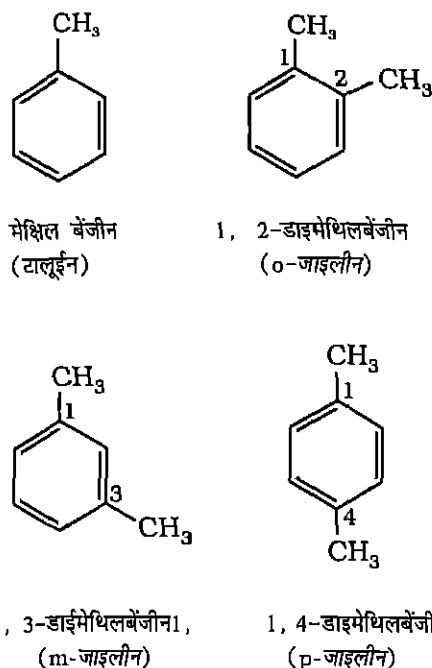
ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन को **ऐरीन** भी कहते हैं, क्योंकि इनके अधिकांश यौगिकों में विशिष्ट गंध (ग्रीक शब्द 'ऐरोमा', जिसका अर्थ सुगंध होता है।) रहती है। ऐसे यौगिकों को 'ऐरौमेटिक यौगिक' नाम दिया गया है। अधिकतर ऐसे यौगिकों में बेंजीन वलय पाई जाती है। यद्यपि बेंजीन वलय अतिअसंतृप्त होती है, परंतु अधिकतर अभिक्रियाओं में बेंजीन वलय अति असंतृप्त बनी रहती है। ऐरोमैटिक यौगिकों के कई उदाहरण ऐसे भी हैं, जिनमें बेंजीन वलय नहीं होती है, किंतु उनमें अन्य अतिअसंतृप्त वलय होती है। जिन ऐरोमेटिक यौगिकों में बेंजीन वलय होती है, उन्हें **बेंजेनॉइड** (Benzenoid) तथा जिसमें बेंजीन वलय नहीं होती है, उन्हें **अबेंजेनाइड** (nonbezenoid) कहते है। ऐरीन के कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं–

बेंजीन टॉलूईन नैफ्थलीन

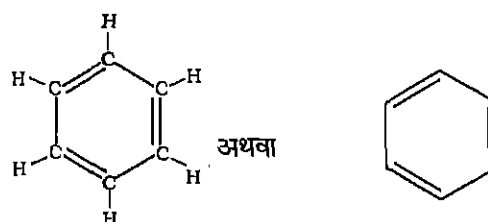
बाइफेनिल

13.5.1 नाम पद्धति तथा समावयवता

हम ऐरोमैटिक यौगिकों की नाम पद्धति तथा समावयवता का वर्णन एकक 12 में कर चुके हैं। बेंजीन के सभी छः हाइड्रोजन परमाणु समतुल्य हैं। अतः ये एक प्रकार का एकल प्रतिस्थापित उत्पाद बनाती हैं। यदि बेंजीन के दो हाइड्रोजन परमाणु दो समान या भिन्न एक संयोजी परमाणु या समूह द्वारा प्रतिस्थापित हों, तो तीन विभिन्न स्थिति समावयव संभव हैं। ये 1, 2 अथवा 1, 6 आर्थो (o-); 1, 3 अथवा 1, 5 मेटा (m-) तथा 1, 4 पैरा (p-) हैं। द्विप्रतिस्थापित बेंजीन व्युत्पन्न के कुछ उदाहरण यहाँ दिए जा रहे हैं।

मेथिल बेंजीन (टालूईन) 1, 2-डाइमेथिलबेंजीन (o-*जाइलीन*)

1, 3-डाईमेथिलबेंजीन1, (m-*जाइलीन*) 1, 4-डाइमेथिलबेंजीन (p-*जाइलीन*)

13.5.2 बेंजीन की संरचना

बेंजीन को सर्वप्रथम माइकेल फैराडे ने सन् 1825 में प्राप्त किया। बेंजीन का अणुसूत्र C_6H_6 है, जो उच्च असंतृप्तता दर्शाता है। यह अणुसूत्र संगत ऐल्केन, एल्कीन तथा एल्काइन, से कोई संबंध नहीं बताता है। आप इसकी संभावित संरचना के बारे में क्या सोचते हैं? इसके विशिष्ट गुण तथा असामान्य स्थायित्व के कारण इसकी संरचना निर्धारित करने में कई वर्ष लग गए। बेंजीन एक स्थायी अणु है और ट्राईओजोनाइड बनाता है, जो तीन द्विआबंध की उपस्थिति को इंगित करता है। बेंजीन केवल एक प्रकार का एकल प्रतिस्थापित व्युत्पन्न बनाता है, जो बेंजीन के छः कार्बन तथा छः हाइड्रोजन की समानता को इंगित करती है। इन प्रेक्षणों के आधार पर आगुस्ट् केकुले ने सन् 1865 में बेंजीन की एक संरचना दी, जिसमें छः कार्बन परमाणु की चक्रीय व्यवस्था है। उसमें एकांतर क्रम में द्विआबंध है तथा प्रत्येक कार्बन से एक हाइड्रोजन परमाणु जुड़ा है।

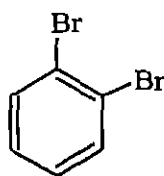
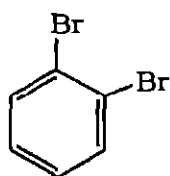
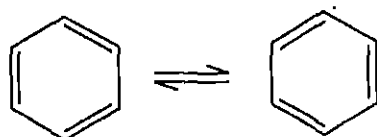
अथवा

जर्मन रसायनज्ञ फ्रीड्रिक आगुस्ट् केकुले का जन्म सन् 1829 में जर्मनी के डार्मस्ट्ट नामक नगर में हुआ था। वे सन् 1856 में प्रोफेसर तथा सन् 1875 में रॉयल सोसायटी के फैलो बने। संरचनात्मक कार्बनिक रसायन के क्षेत्र में उन्होंने दो महत्त्वपूर्ण योगदान दिए। प्रथम सन् 1958 में जब उन्होंने यह प्रस्तावित किया कि अनेक कार्बन परमाणु आपस में आबंध बनाकर शृंखलाओं का निर्माण कर सकते हैं। द्वितीय उन्होंने सन् 1875 में बेंजीन की संरचना को स्पष्ट करने में योगदान दिया, जब उन्होंने प्रस्तावित किया कि कार्बन परमाणुओं की शृंखलाओं के सिरे जुड़कर वलय का निर्माण कर सकते हैं। तत्पश्चात् उन्होंने बेंजीन की गतिक संरचना प्रस्तावित की, जिस पर बेंजीन की आधुनिक इलेक्ट्रॉनीय संरचना आधारित है। बाद में उन्होंने बेंजीन संरचना की खोज को एक रोचक घटना द्वारा समझाया।

फ्रीड्रिक आगुस्ट् केकुले
(7 सितम्बर 1829
13 जुलाइ 1896)

"मैं पाठ्यपुस्तक लिख रहा था, परंतु कार्य आगे नहीं बढ़ रहा था क्योंकि, मेरे विचार कहीं अन्य थे। तभी मैंने अपनी कुर्सी को अलाव की ओर किया। कुछ समय बाद मुझे झपकी लग गई। स्वप्न में मेरी आँखों के सामने परमाणु नाच रहे थे। अनेक प्रकार के विन्यासों की संरचनाएँ मेरी मस्तिष्क की आँख के सम्मुख घूम रही थी। मैं स्पष्ट रूप से लंबी-लंबी कतारें देख पा रहा था, जो कभी-कभी समीप आ रही थीं, वे सर्प की भाँति घूम रही थीं, कुंडली बना रही थीं। तभी मैं देखा कि एक सर्प ने अपनी ही दुम को अपने मुँह में दबा लिया। इस प्रकार बनी संरचना को मैं स्पष्ट रूप से देख पा रहा था। तभी अचानक मेरी आँखें खुल गई तथा रात्रि का शेष पहर मैंने अपने सपने को समझकर उपयुक्त निष्कर्ष निकालने में व्यतीत किया।

वे आगे कहते हैं कि– सज्जनो! हमें स्वप्न देखने की आदत डालनी चाहिए, तभी हम सत्य से साक्षात्कार कर सकते हैं। परंतु हमें अपने स्वप्नों को, इससे पहले कि हम उन्हें भूल जाएँ, अन्य को बता देना चाहिए" (सन् 1890)।

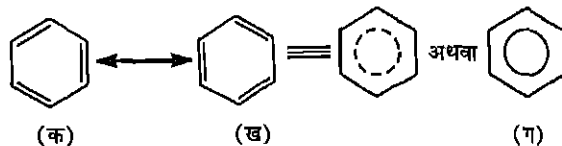
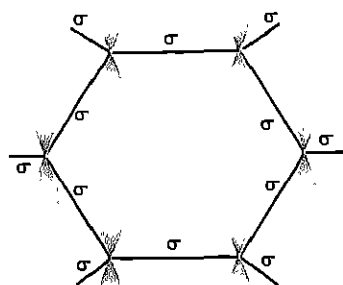
सौ वर्ष के बाद, केकुले की जन्म शताब्दी समारोह के अवसर पर पॉलिबेंजिनायड संरचना युग्म यौगिकों के एक वर्ग को 'केकुलीन' नाम दिया गया।

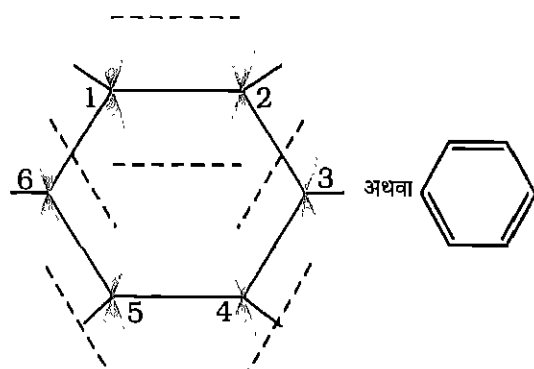
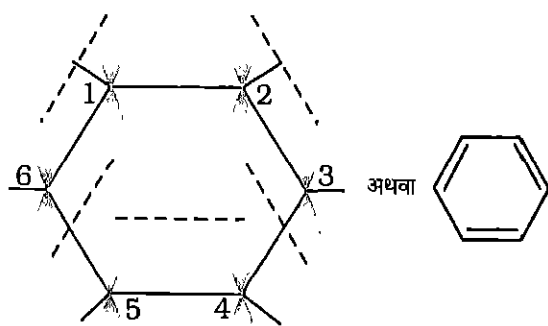
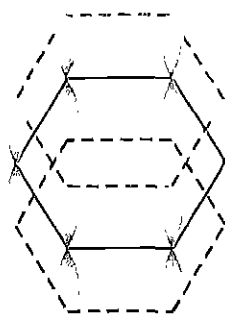
केकुले संरचना 1, 2-डाइब्रोमोबेंजीन के दो समावयवों की संभावना व्यक्त करती है। एक समावयव में दोनों ब्रोमीन परमाणु द्विआबंधित कार्बन परमाणुओं से जुड़े रहते हैं, जबकि दूसरे समावयव में एकल आबंधित कार्बन परमाणुओं से।

परंतु बेंजीन केवल एक ही ऑर्थो द्विप्रतिस्थापित उत्पाद बनाती है। इस समस्या का निराकरण केकुले ने बेंजीन में द्विआबंध के दोलन (Oscillating) प्रकृति पर विचार करके प्रस्तावित किया।

यह सुधार भी बेंजीन की संरचना के असामान्य स्थायित्व तथा योगात्मक अभिक्रियाओं की तुलना में प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की प्राथमिकता को समझाने में विफल रहा, जिसे बाद में **अनुनाद** (Resonance) द्वारा समझाया गया।

अनुनाद एवं बेंजीन का स्थायित्व

'संयोजकता बंध सिद्धांत' के अनुसार, द्विआबंध के दोलन को अनुनाद के द्वारा समझाया गया है। बेंजीन विभिन्न अनुनादी संरचनाओं का संकर है। केकुले द्वारा दो मुख्य संरचनाएँ (क) एवं (ख) दी गईं, अनुनाद संकर को षट्भुजीय संरचना में वृत्त या बिंदु वृत्त द्वारा (ग) में प्रदर्शित किया गया है। वृत्त, बेंजीन वलय के छः कार्बन परमाणु पर विस्थानीकृत (Delocalised) छः इलेक्ट्रानों को दर्शाता है।

अथवा

(क) (ख) (ग)

कक्षीय अतिव्यापन हमें बेंजीन संरचना के बारे में सही दृश्य देता है। बेंजीन में सभी छः कार्बन परमाणु sp^2 संकरित है। प्रत्येक कार्बन परमाणु के दो sp^2 कक्षक निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं के sp^2 कक्षक से अतिव्यापन करके छः (C-C) σ आबंध बनाते हैं, जो समतलीय षट्भुजीय होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु के बचे हुए sp^2 कक्षक प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु के s-कक्षक से अतिव्यापन करके छः C-H सिग्मा आबंध बनाते हैं। अब प्रत्येक कार्बन परमाणु पर एक असंकरित p-कक्षक रह जाता है, जो वलय के तल के लंबवत् होता है, जैसा नीचे दर्शाया गया है–

प्रत्येक कार्बन परमाणु पर उपस्थित असंकरित p-कक्षक इतने निकट होते हैं कि वे पार्श्वअतिव्यापन करके आबंध का निर्माण करते हैं। p-कक्षकों के अतिव्यापन से तीन आबंध बनने की क्रमशः दो संभावनाएँ (C_1-C_2, C_3-C_4, C_5-C_6 अथवा C_2-C_3, C_4-C_5, C_6-C_1) हैं, जैसा नीचे दिए गए चित्रों में दर्शाया गया है। संरचना 13.6 (क) तथा (ख) केकुले की विस्थानीकृत आबंधयुक्त संरचना दर्शाता है।

चित्र 13.7 (क) तथा (ख) केकुले की दोनों संरचनाओं के संगत है जिसमें स्थानीकृत π-बंध होते हैं। X-किरण

चित्र 13.7 (क)

चित्र 13.7 (ख)

चित्र 13.7 (ग) चित्र 13.7 (घ)

विवर्तन से ज्ञात की गई वलय में कार्बन परमाणुओं के मध्य अन्तर्नाभिकीय दूरी समान पाई गई प्रत्येक कार्बन परमाणु के p-कक्षक की दोनों तरफ साथ वाले कार्बन परमाणु के p-कक्षक से अतिव्यापन की संभावना समान है [चित्र 13.7 (ग)]। इस इलेक्ट्रॉन अभ्र को चित्र 13.7 (घ) के अनुसार षट्भुजीय वलय के एक ऊपर तथा एक नीचे स्थित माना जा सकता है।

इस प्रकार कार्बन के छः p इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत होकर छः कार्बन नाभिकों के परितः स्वच्छंद रूप से घूम सकेंगे, न कि वे केवल दो कार्बन नाभिकों के मध्य, जैसा चित्र 13.7 (क) एवं (ख) में दर्शाया गया है। विस्थानीकृत इलेक्ट्रॉन अभ्र दो कार्बन परमाणु के मध्य स्थित इलेक्ट्रान अभ्र की बजाय वलय के सभी कार्बन परमाणुओं के नाभिक द्वारा अधिक आकर्षित होगा। अतः विस्थानीकृत इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति में बेंजीन वलय परिकल्पित साइक्लोहैक्साट्राइन की तुलना में अधिक स्थायी है।

X-किरण विर्वतन आँकड़े बेंजीन के समतलीय अणु को दर्शाते हैं। बेंजीन की उपरोक्त संरचना (क) तथा (ख) सही होतीं तो दोनों प्रकारों में C-C आबंध लंबाई की अपेक्षा की जाती, जबकि X-किरण आँकड़ों के अध्ययन के आधार पर छः समान C-C आबंध लंबाई (139pm) पाई गई, जो C-C एकल आबंध (154pm) तथा C-C द्विआबंध (134pm) के मध्य हैं। अतः सामान्य परिस्थितियों में बेंजीन पर शुद्ध द्विआबंध की अनुपस्थिति बेंजीन के संकलन अभिक्रिया होने से रोकती है। यह बेंजीन के असाधारण व्यवहार को स्पष्ट करती है।

13.5.3 ऐरोमैटिकता

बेंजीन को जनक ऐरोमैटिक यैगिक मानते हैं। अब 'ऐरोमैटिक' नाम सभी वलय तंत्रों, चाहे उसमें बेंजीन वलय हो या नहीं, में प्रयोग में लाया जाता है। ये निम्नलिखित गुण दर्शाते हैं–

(i) समतलीयता।

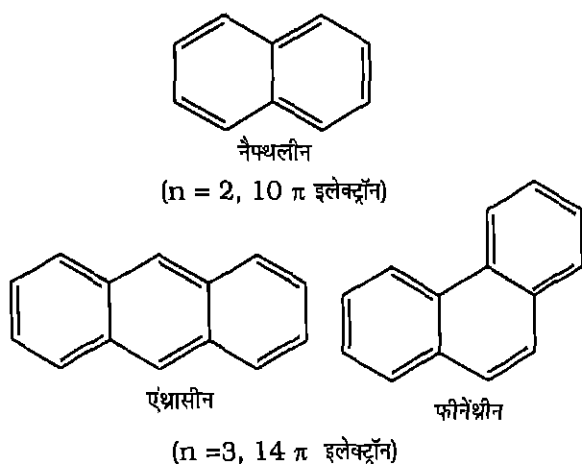
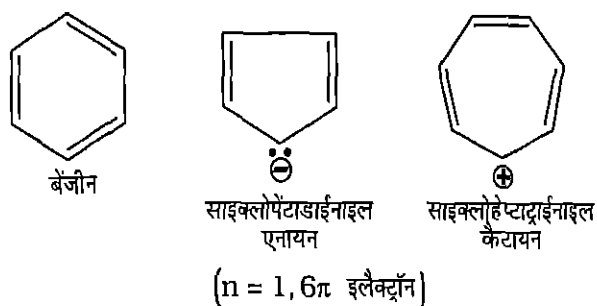
(ii) वलय में इलेक्ट्रॉन का संपूर्ण विस्थानीकरण।

(iii) वलय में $(4n + 2)\pi$ इलेक्ट्रॉन, जहाँ n एक पूर्णांक है (n = 0,1,2,...)। इसे **हकल नियम (Hückel Rule)** द्वारा भी उल्लेखित करते हैं।

ऐरोमैटिक यौगिकों के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं–

$(n = 1, 6\pi$ इलैक्ट्रॉन)

(n = 2, 10 π इलेक्ट्रॉन)

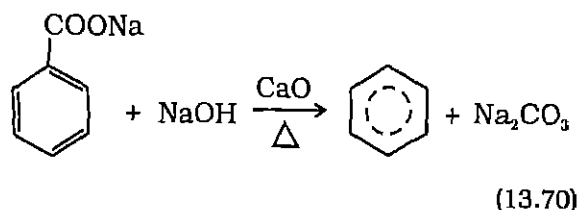
(n =3, 14 π इलेक्ट्रॉन)

13.5.4 बेंजीन का विरचन

बेंजीन को व्यापरिक रूप में कोलतार से प्राप्त किया जाता है, यद्यपि इसे निम्नलिखित प्रयोगशाला विधियों द्वारा बना सकते हैं–

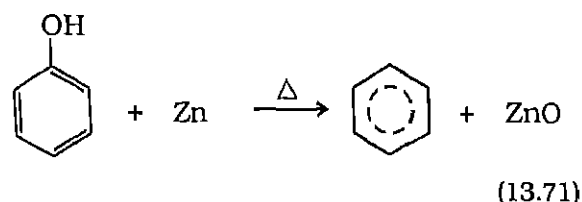
(i) एथाइन के चक्रीय बहुलकीकरण से (देखिए अनुभाग 13.4)

(ii) एरोमैटिक अम्लों के विकार्बोक्सिलीकरण से– बेंजोइक अम्ल के सोडियम लवण को सोडालाइम के साथ गरम करने पर बेंजीन प्राप्त होती है।

$$C_6H_5COONa + NaOH \xrightarrow[\Delta]{CaO} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

(13.70)

(iii) फीनॉल के अपचयन से– फीनॉल की वाष्प को जस्ता के चूर्ण पर प्रवाहित करने से यह बेंजीन में अपचयित हो जाती है।

$$C_6H_5OH + Zn \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + ZnO$$

(13.71)

13.5.5 गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म

भौतिक गुणधर्म ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन अध्रुवीय अणु हैं। ये सामान्यत: विशिष्ट गंधयुक्त, रंगहीन द्रव या ठोस होते हैं। आप नैफ्थलीन की गोलियों से चिरपरिचित हैं। इसकी विशिष्ट गंध तथा शलभ प्रतिकर्षी गुणधर्म के कारण इसे शौचालय में तथा कपड़ों को सुरक्षित रखने के लिए उपयोग में लाते हैं। ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन जल में अमिश्रणीय तथा कार्बनिक विलायाकों में विलेय है। ये कज्जली (Sooty) लौ के साथ जलते हैं।

रासायनिक गुणधर्म

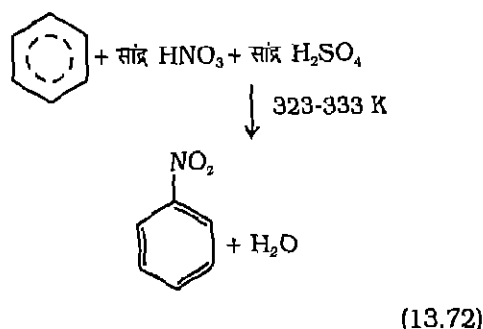
रासायनिक गुणधर्म ऐरीनो को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा अभिलक्षित किया जाता है, हालाँकि विशेष परिस्थितियों में ये संकलन तथा ऑक्सीकरण अभिक्रिया दर्शाते हैं।

इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ

साधारणतया ऐरीन नाइट्रीकरण, हैलोजेनीकरण, सल्कोनीकरण, फ्रीडेल क्राफ्ट ऐल्किलीकरण, ऐसीटिलीकरण आदि इलेक्ट्रानस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया दर्शाते हैं, जिनमें इलेक्ट्रॉनस्नेही एक आक्रमणकारी अभिकर्मक E^+ है।

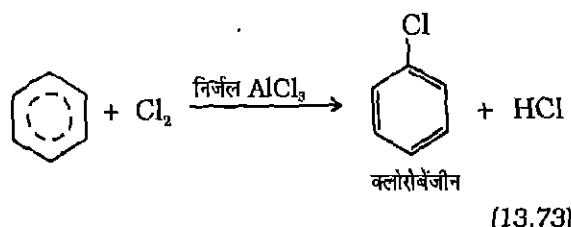
(i) नाइट्रीकरण– यदि बेंजीन वलय को सान्द्र नाइट्रिक अम्ल तथा सल्फ्यूरिक अम्ल (नाइट्रीकरण मिश्रण) के साथ गरम किया जाता है तो बेंजीन वलय में नाइट्रो समूह प्रविष्ट हो जाता है।

$$C_6H_6 + \text{सांद्र } HNO_3 + \text{सांद्र } H_2SO_4 \xrightarrow{323\text{-}333\ K} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

(13.72)

(ii) हैलोजेनीकरण– लुइस अम्ल (जैसे–$FeCl_3$, $FeBr_3$ तथा $AlCl_3$) की उपस्थिति में ऐरीन, हैलोजेन से अभिक्रिया कर हैलोऐरीन देते हैं।

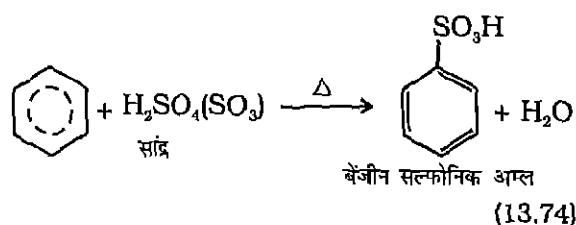
$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

क्लोरोबेंजीन

(13.73)

(iii) सल्फोनीकरण– सल्फोनिक अम्ल समूह द्वारा वलय के हाइड्रोजन परमाणु का प्रतिस्थापन **सल्फोनीकरण** कहलाता है। यह सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करके प्राप्त किया जाता है।

$$C_6H_6 + \underset{\text{सांद्र}}{H_2SO_4(SO_3)} \xrightarrow{\Delta} C_6H_5SO_3H + H_2O$$

बेंजीन सल्फोनिक अम्ल

(13.74)

(iv) फ्रीडेल-क्राफ्ट ऐल्किलीकरण– निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में बेंजीन की ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया कराने पर ऐल्किल बेंजीन प्राप्त होती है।

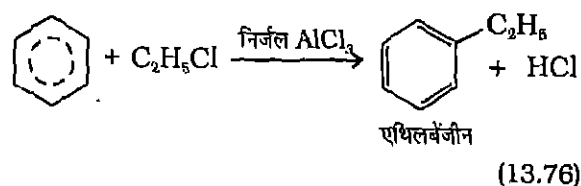
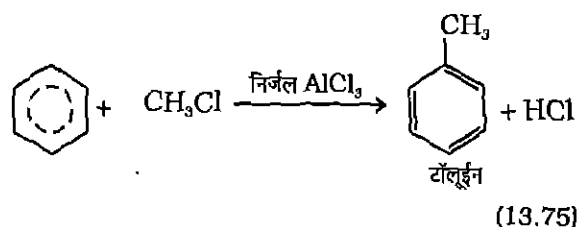
$$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$

टॉलूईन

(13.75)

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5C_2H_5 + HCl$$

एथिलबेंजीन

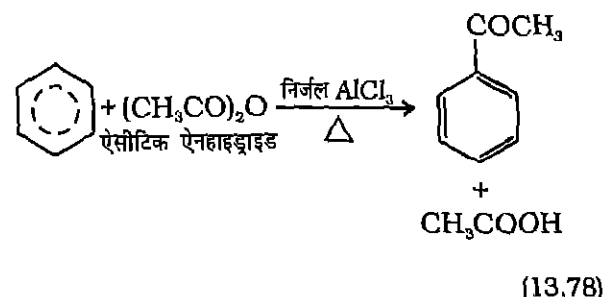
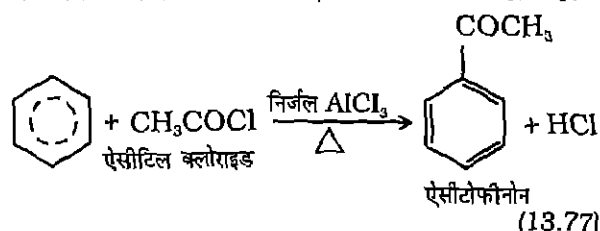
(13.76)

1-क्लोरोप्रोपेन की बेंजीन से अभिक्रिया कराने पर n-प्रोपिल बेंजीन की अपेक्षा आइसोप्रोपिल बेंजीन क्यों प्राप्त होती हैं?

(v) फ्रीडेल-क्राफ्ट ऐसिलीकरण– लुइस अम्ल ($AlCl_3$) की उपस्थिति में बेंजीन की ऐसिल हैलाइड अथवा ऐसिड ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया करने पर ऐसिल बेंजीन प्राप्त होती है।

$$C_6H_6 + \underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{CH_3COCl} \xrightarrow[\Delta]{\text{निर्जल } AlCl_3} \underset{\text{ऐसीटोफीनोन}}{C_6H_5COCH_3} + HCl$$

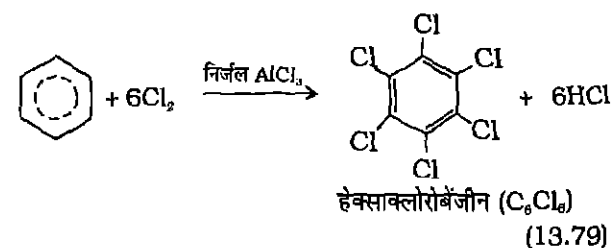
(13.77)

$$C_6H_6 + \underset{\text{ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड}}{(CH_3CO)_2O} \xrightarrow[\Delta]{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$$

(13.78)

अगर इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मक को आधिक्य में लिया जाए तो पुन: प्रतिस्थापन अभिक्रिया होगी जिसमें इलेक्ट्रानस्नेही द्वारा बेंजीन के दूसरे हाइड्रोजन उत्तरोतर प्रतिस्थापित होंगे। उदाहरणस्वरूप, बेंजीन की क्लोरीन के आधिक्य मात्रा के साथ अँधेरे एवं निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति में अभिक्रिया कराने पर हैक्साक्लोरोबेंजीन (C_6Cl_6) प्राप्त होगी।

$$C_6H_6 + 6Cl_2 \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6Cl_6 + 6HCl$$

हेक्साक्लोरोबेंजीन (C_6Cl_6)

(13.79)

इलेक्ट्रानस्नेही प्रतिस्थापन की क्रियाविधि

प्रायोगिक तथ्यों के आधार पर S_E (S =प्रतिस्थापन E = इलेक्ट्रॉनस्नेही) अभिक्रियाएँ निम्नलिखित पदों द्वारा सम्पन्न होती हैं।

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही का उत्पादन

(ख) कार्बधनायन का बनना

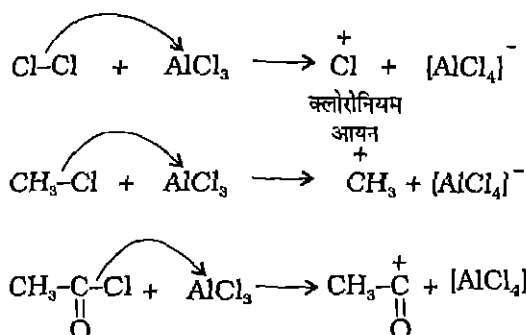
(ग) मध्यवर्ती कार्बधनायन से प्रोटॉन का विलोपन

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही E^+ का उत्पादन– बेंजीन के क्लोरीनीकरण, ऐल्किलीकरण तथा ऐसीटिलिकरण में निर्जल $AlCl_3$, जो लूइस अम्ल है, आक्रमणकारी अभिकर्मक के साथ संयुक्त होकर क्रमशः $Cl^{\oplus}$, $R^{\oplus}$, $RC^{\oplus}O$ (ऐसीलियम आयन) देता है।

$$Cl{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow \overset{+}{Cl} + [AlCl_4]^-$$

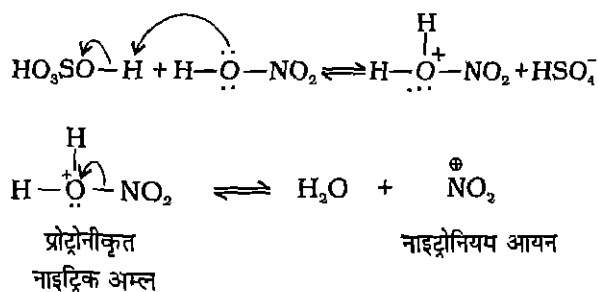
क्लोरोनियम आयन

$$CH_3{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow \overset{+}{C}H_3 + [AlCl_4]^-$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{+}{C}} + [AlCl_4]^-$$

नाइट्रीकरण के संदर्भ में सल्फ्यूरिक अम्ल से नाइट्रिक अम्ल को प्रोटॉन के स्थानांतरण पर इलेक्ट्रॉनस्नेही नाइट्रोनियम आयन $\left(\overset{\oplus}{N}O_2\right)$ इस प्रकार बनता है–

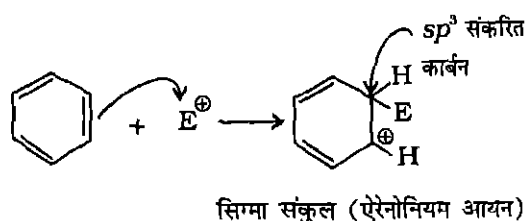
$$HO_3SO{-}H + H{-}\ddot{O}{-}NO_2 \rightleftharpoons H{-}\overset{\overset{H}{|}}{\overset{+}{O}}{-}NO_2 + HSO_4^-$$

$$H{-}\overset{\overset{H}{|}}{\overset{+}{O}}{-}NO_2 \rightleftharpoons H_2O + \overset{\oplus}{N}O_2$$

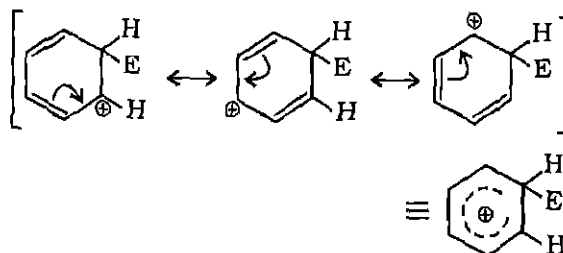
प्रोट्रोनीकृत नाइट्रिक अम्ल — नाइट्रोनियम आयन

यह रोचक तथ्य है कि नाइट्रोनियम आयन के उत्पादन की प्रक्रिया में सल्फ्यूरिक अम्ल, अम्ल की भाँति तथा नाइट्रिक अम्ल, क्षारक की भाँति कार्य करता है। अतः यह साधारण अम्ल-क्षारक साम्य है।

(ख) कार्बधनायन (ऐरीनोनियम आयन) का बनना
इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण से σ संकर या ऐरीनोनियम आयन बनता है, जिसमें एक कार्बन sp^3 संकरित अवस्था में होता है।

$$C_6H_6 + E^{\oplus} \longrightarrow [C_6H_6E]^{\oplus}$$

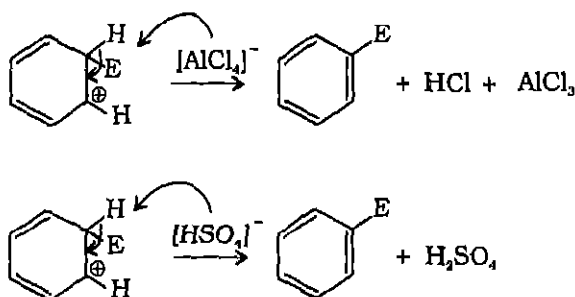
sp^3 संकरित कार्बन

सिग्मा संकुल (ऐरेनोनियम आयन)

ऐरीनोनियम आयन निम्नलिखित प्रकार से अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है–

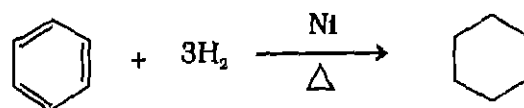
[अनुनादी संरचनाएँ: H, E, ⊕, H]

सिग्मा संकुल या ऐरेनोनियम आयन के sp^3 संकरित कार्बन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण रुक जाता है, जिसके कारण यह ऐरोमैटिक गुण खो देता है।

(ग) प्रोटॉन का विलोपन– ऐरोमैटिक गुण को पुनः स्थापित करने के लिए σ संकुल sp^3 संकरित कार्बन पर $AlCl_4^-$ (हैलोजेनीकरण, ऐल्किलीकरण तथा ऐसीटिलीकरण के संदर्भ में) अथवा HSO_4^- (नाइट्रीकरण के संदर्भ में) के आक्रमण द्वारा प्रोटॉन का विलोपन करता है।

$$[C_6H_6E]^{\oplus} \xrightarrow{[AlCl_4]^-} C_6H_5E + HCl + AlCl_3$$

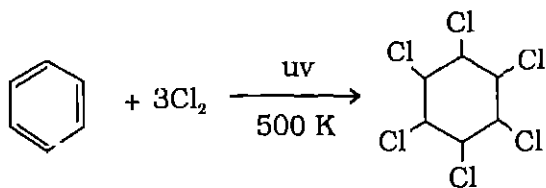
$$[C_6H_6E]^{\oplus} \xrightarrow{[HSO_4]^-} C_6H_5E + H_2SO_4$$

संकलन अभिक्रियाएँ

प्रबल परिस्थितियों जैसे–उच्च ताप एवं दाब पर निकेल उत्प्रेरक की उपस्थिति में बेंजीन हाइड्रोजनीकरण द्वारा साइक्लोहेक्सेन बनाती है।

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow[\Delta]{Ni} C_6H_{12}$$

साइक्लोहेक्सेन

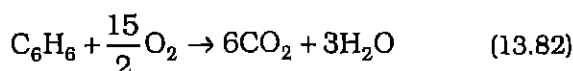
(13.80)

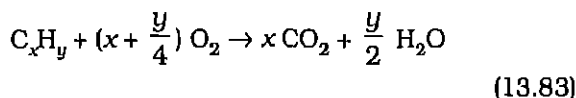
पराबैंगनी प्रकाश की उपस्थिति में तीन क्लोरीन अणु बेंजीन वलय पर संकलन करके बेंजीनहैक्साक्लोराइड $C_6H_6Cl_6$ बनाते हैं, जिसे **गैमेक्सीन** भी कहते हैं।

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow[500\ K]{uv} C_6H_6Cl_6$$

बेंजीनहेक्साक्लोराइड

(13.81)

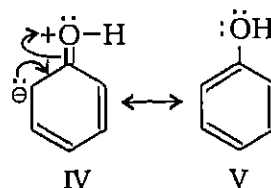
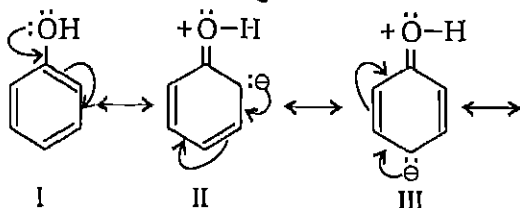
दहन– बेंजीन को वायु की उपस्थिति में गरम करने पर कज्जली लौ के साथ CO_2 एवं H_2O बनती है।

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O \qquad (13.82)$$

किसी हाइड्रोकार्बन की सामान्य दहन अभिक्रिया को निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित किया जाता है–

$$C_xH_y + (x + \frac{y}{4})\ O_2 \rightarrow x\,CO_2 + \frac{y}{2}\ H_2O \qquad (13.83)$$

13.5.6 एकल प्रतिस्थापित बेंजीन में क्रियात्मक समूह का निर्देशात्मक प्रभाव

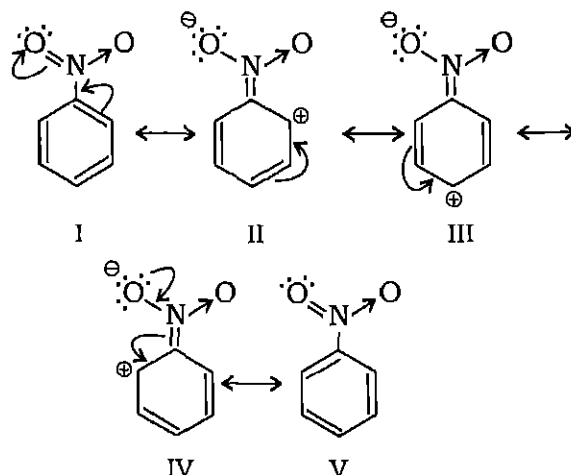
यदि एकल प्रतिस्थापित बेंजीन का पुनः प्रतिस्थापन कराया जाए तो तीनों संभावित द्विप्रतिस्थापित उत्पाद समान मात्रा में नहीं बनते हैं। यहाँ दो प्रकार के व्यवहार देखे गए हैं– (i) ऑर्थो एवं पैरा उत्पादन या (ii) मेटा उत्पादन। यह भी देखा गया है कि यह व्यवहार पहले से उपस्थित प्रतिस्थापी की प्रकृति पर निर्भर करता है, न कि आने वाले समूह की प्रकृति पर। इसे **प्रतिस्थापियों का निर्देशात्मक प्रभाव** कहते हैं। समूहों की विभिन्न निर्देशात्मक प्रकृति का कारण नीचे वर्णित किया गया है–

आर्थो एवं पैरा निर्देशी समूह– वे समूह जो आने वाले समूह को ऑर्थो एवं पैरा स्थिति पर निर्दिष्ट करते हैं, उन्हें **आर्थो** तथा **पैरा निर्देशी समूह** कहते हैं। उदाहरणस्वरूप– हम फीनॉलिक समूह के निर्देशात्मक प्रभाव की व्याख्या करते हैं। फीनॉल निम्नलिखित संरचनाओं का अनुनाद संकर है–

I ⟷ II ⟷ III ⟷ IV ⟷ V

अनुनादी संरचनाओं से स्पष्ट है कि *o-* एवं *p-* स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक है। अतः मुख्यतः इन्हीं स्थितियों पर प्रतिस्थापन होगा। यद्यपि ध्यान रखने योग्य बात यह है कि -OH समूह का -I प्रभाव भी कार्य करता है, जिससे बेंजीन वलय की *o-* एवं *p-* स्थिति पर कुछ इलेक्ट्रॉन घनत्व घटेगा, किंतु अनुनाद के कारण इन स्थितियों पर व्यापक इलेक्ट्रॉन घनत्व बहुत कम घटेगा। अतः -OH समूह बेंजीन वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण के लिए सक्रिय कर देते हैं। कुछ अन्य सक्रियकारी समूह के उदाहरण– NH_2, -NHR, $-NHCOCH_3$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, हैं।

ऐरिल हैलाइड में हैलोजेन यद्यपि विसक्रियकारी है, परंतु प्रबल -I प्रभाव के कारण ये बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देते हैं, जिससे पुनः प्रतिस्थापन कठिन हो जाता है। हालाँकि अनुनाद के कारण *o-* एवं *p-* स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व *m-* स्थिति से अधिक है। अतः ये भी *o-* एवं *p-*निर्देशी समूह है।

मेटा निर्देशी समूह– वे समूह, जो आने वाले समूह को मेटा स्थिति पर निर्दिष्ट करते हैं, उन्हें **मेटा निर्देशी समूह** कहते हैं। कुछ मेटा निर्देशी समूह के उदाहरण $-NO_2$, -CN, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, $-SO_3H$ आदि हैं। आइए, नाइट्रोसमूह का उदाहरण लेते हैं। नाइट्रो समूह प्रबल-I प्रभाव के कारण बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम कर देता है। नाइट्रोबेंजीन निम्नलिखित संरचनाओं का अनुनाद संकर है–

I ⟷ II ⟷ III ⟷ IV ⟷ V

नाइट्रोबेंजीन में बेंजीन वलय पर व्यापक इलेक्ट्रॉन घनत्व घट जाता है, जो पुन: प्रतिस्थापन को कठिन बनाता है। अत: इन समूहों को **निष्क्रियकारी समूह** कहते हैं। मेटा स्थिति की तुलना में *o*- एवं *p*- स्थिति पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम होता है। परिणामत: इलेक्ट्रॉनस्नेही तुलनात्मक रूप में इलेक्ट्रॉनधनी स्थिति (मेटा) पर आक्रमण करता है एवं प्रतिस्थापन मेटा स्थिति पर होता है।

13.6 कैंसरजन्य गुण तथा विषाक्तता

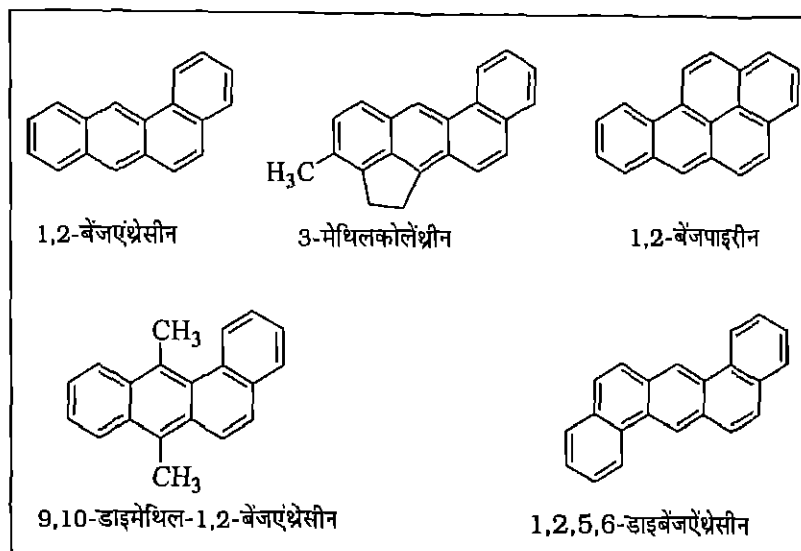
बेंजीन तथा बहुलकेंद्रकीय हाइड्रोकार्बन, जिनमें दो से अधिक जुड़ी हुई वलय हों, विषाक्त तथा कैंसर जनित (कैंसरजनी) गुण दर्शाते हैं। बहुलकेंद्रकीय हाइड्रोकार्बन, कार्बनिक पदार्थों जैसे–तंबाकू, कोल तथा पेट्रोलियम के अपूर्ण दहन से बनते हैं, जो मानव शरीर में प्रवेश कर विभिन्न जैव रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा डी.एन.ए. को अंतत: नष्ट कर कैंसर उत्पन्न करते हैं। कुछ कैंसरजनी हाइड्रोकार्बन नीचे दिए गए हैं–

H_3C

1,2-बेंजएंथ्रेसीन 3-मेथिलकोलेंथ्रीन 1,2-बेंजपाइरीन

CH_3

CH_3

9,10-डाइमेथिल-1,2-बेंजएंथ्रेसीन 1,2,5,6-डाइबेंजऐंथ्रेसीन

सारांश

हाइड्रोकार्बन केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन के यौगिक होते हैं। हाइड्रोकार्बन मुख्यत: कोल तथा पेट्रोलियम से प्राप्त होते हैं, जो **ऊर्जा के मुख्य स्रोत** हैं। **शैल रसायन** (Petrochemicals) अनेक महत्त्वपूर्ण व्यावसायिक उत्पादों के निर्माण के लिए मुख्य प्रारंभिक पदार्थ हैं। घरेलू ईंधन तथा स्वचालित वाहनों के प्रमुख ऊर्जा स्रोत द्रवित पेट्रोलियम गैस, एल.पी.जी. (Liquified petroleum gas) तथा संपीडित प्राकृतिक गैस सी.एन.जी (Compressed natural gas) है, जो पेट्रोलियम से प्राप्त किए जाते हैं। संरचना के आधार पर हाइड्रोकार्बन को **विवृत्त शृंखला संतृप्त** (ऐल्केन), **असतृंप्त** (एल्कीन तथा एल्काइन), **चक्रीय** (ऐलिसाइक्लिक) तथा **ऐरोमैटिक** वर्गों में वर्गीकृत किया गया है।

ऐल्केनों की प्रमुख अभिक्रियाएँ, **मुक्त-मूलक प्रतिस्थापन**, **दहन**, **ऑक्सीकरण** तथा **ऐरोमैटीकरण** है। ऐल्कीन तथा ऐल्काइन संकलन अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं, जो मुख्यत: **इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन अभिक्रियाएँ** होती हैं। ऐरोमेटिक हाइड्रोकार्बन असंतृप्त होते हुए भी **इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ** प्रदर्शित करते हैं। *ये यौगिक विशेष परिस्थितियों में संकलन-अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं।*

ऐल्केन C-C (सिग्मा) आबंध के मुक्त घूर्णन के कारण संरूपणीय समावयवता (Conformational Isomerism) प्रदर्शित करते हैं। एथेन के सांतरित (Staggered) एवं ग्रस्त रूप (Eclipsed) में से सांतरित संरूपण हाइड्रोजन परमाणुओं की अधिकतम दूरी के कारण अधिक स्थायी है। कार्बन-कार्बन द्विआबंध के चारों ओर प्रतिबंधित घूर्णन के कारण एल्कीन **ज्यामितीय (सिस-ट्रांस) समावयवता** प्रदर्शित करती है।

बेंजीन तथा **बेंजेनाइड** यौगिक ऐरोमैटिकता प्रदर्शित करते हैं। यौगिकों में ऐरोमैटिक होने का गुण, हकल द्वारा प्रतिपादित $(4n+2)\pi$ इलेक्ट्रॉन नियम पर आधारित है। बेंजीन वलय से जुडे समूहों अथवा प्रतिस्थापियों की प्रकृति पुन: इलेक्ट्रानस्नेही प्रतिस्थापन हेतु वलय की सक्रियता एवं निष्क्रियता को तथा प्रवेश करने वाले समूह की स्थिति (Orientation) को प्रभावित करती है। कई बहुकेंद्रकीय हाइड्रोकार्बन (Polynuclear hydrocarbon) में बेंजीन वलय आपस में जुड़ी रहती है। ये कैंसरजनी प्रकृति दर्शाते हैं।

अभ्यास

13.1 मैथेन के क्लोरीनीकरण के दौरान ऐथेन कैसे बनती है? आप इसे कैसे समझाएँगे।

13.2 निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए–

(क) $CH_3CH=C(CH_3)_2$ (ख) $CH_2=CH-C\equiv C-CH_3$

(ग) (घ) $-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

(च) CH_3 OH (छ) $CH_3(CH_2)_4\,CH(CH_2)_3CH_3$ | $CH_2-CH(CH_3)_2$

(ज) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH-CH_2-CH=CH_2$ | C_2H_5

13.3 निम्नलिखित यौगिकों, जिनमें द्विआबंध तथा त्रिआबंध की संख्या दर्शायी गई है, के सभी संभावित स्थिति समावयवों के संरचना-सूत्र एवं IUPAC नाम दीजिए–

(क) C_4H_8 (एक द्विआबंध) (ख) C_5H_8 (एक त्रिआबंध)

13.4 निम्नलिखित यौगिकों के ओजोनी-अपघटन के पश्चात् बनने वाले उत्पादों के नाम लिखिए–

(i) पेंट-2-ईन (ii) 3, 4-डाईमेथिल-हेप्ट-3-ईन

(iii) 2-एथिलब्यूट-1-ईन (iv) 1-फेनिलब्यूट-1-ईन

13.5 एक एल्कीन 'A' के ओजोनी अपघटन से पेंटेन-3-ओन तथा ऐथेनॉल का मिश्रण प्राप्त होता है। A का IUPAC नाम तथा संरचना दीजिए।

13.6 एक ऐल्केन A में तीन C-C, आठ C-H सिग्मा आबंध तथा एक C-C पाई आबंध हैं। A ओजोनी अपघटन से दो अणु ऐल्डिहाइड, जिनका मोलर द्रव्यमान 44 है, देता है। A का आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

13.7 एक एल्कीन, जिसके ओजोनी अपघटन से प्रोपेनॉल तथा पेंटेन-3-ओन प्राप्त होते हैं, का संरचनात्मक सूत्र क्या है?

13.8 निम्नलिखित हाइड्रोकार्बनों के दहन की रासायनिक अभिक्रिया लिखिए–

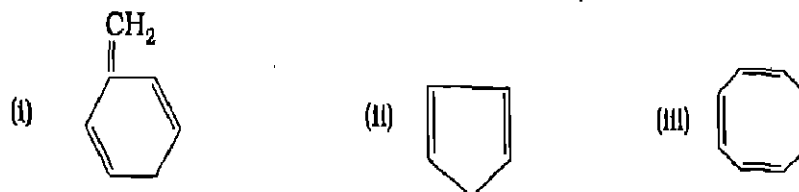
(i) ब्यूटेन (ii) पेंटीन

(iii) हैक्साइन (iv) टॉलूइन

13.9 हैक्स-2-ईन की समपक्ष (सिस) तथा विपक्ष (ट्रांस) संरचनाएँ बनाइए। इनमें से कौन-से समावयव का क्वथनांक उच्च होता है और क्यों?

13.10 बेंजीन में तीन द्वि-आबंध होते हैं, फिर भी यह अत्यधिक स्थायी है, क्यों?

13.11 किसी निकाय द्वारा ऐरोमैटिकता प्रदर्शित करने के लिए आवश्यक शर्तें क्या हैं?

13.12 इनमें में कौन से निकाय ऐरोमैटिक नहीं हैं? कारण स्पष्ट कीजिए–

13.13 बेंजीन को निम्नलिखित में कैसे परिवर्तित करेंगे–

(i) p-नाइट्रोब्रोमोबेंजीन (ii) m-नाइट्रोक्लोरोबेंजीन

(iii) p-नाइट्रोटॉलूईन (iv) ऐसीटोफीनोन

13.14 ऐल्केन $H_3C-CH_2-C-(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ में 1°,2° तथा 3° कार्बन परमाणुओं की पहचान कीजिए तथा प्रत्येक कार्बन से आबंधित कुल हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या भी बताइए।

13.15 क्वथनांक पर ऐल्केन की शृंखला के शाखन का क्या प्रभाव पड़ता है?

13.16 प्रोपीन पर HBr के संकलन से 2-ब्रोमोप्रोपेन बनता है, जबकि बेंजॉयल परॉक्साइड की उपस्थिति में यह अभिक्रिया 1-ब्रोमोप्रोपेन देती है। क्रियाविधि की सहायता से इसका कारण स्पष्ट कीजिए।

13.17 1, 2-डाइमेथिलबेंजीन (o-जाइलीन) के ओजोनी अपघटन के फलस्वरूप निर्मित उत्पादों को लिखिए। यह परिणाम बेंजीन की केकुले संरचना की पुष्टि किस प्रकार करता है?

13.18 बेंजीन, n-हैक्सेन तथा एथाइन को घटते हुए अम्लीय व्यवहार के क्रम में व्यवस्थित कीजिए और इस व्यवहार का कारण बताइए।

13.19 बेंजीन इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ सरलतापूर्वक क्यों प्रदर्शित करती हैं, जबकि उसमें नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन कठिन होता है?

13.20 आप निम्नलिखित यौगिकों को बेंजीन में कैसे परिवर्तित करेंगे?

(i) एथाइन (ii) एथीन (iii) हैक्सेन

13.21 उन सभी एल्कीनों की संरचनाएँ लिखिए, जो हाइड्रोजेनीकरण करने पर 2-मेथिलब्यूटेन देती है।

13.22 निम्नलिखित यौगिकों को उनकी इलेक्ट्रॉनस्नेही (E^+) के प्रति घटती आपेक्षिक क्रियाशीलता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए–

(क) क्लोरोबेंजीन, 2,4-डाइनाइट्रोक्लोरोबेंजीन, p- नाइट्रोक्लोरोबेंजीन

(ख) टॉलूइन, p-$H_3C-C_6H_4-NO_2$, p-$O_2N-C_6H_4-NO_2$

13.23 बेंजीन, m- डाइनाइट्रोबेंजीन तथा टॉलूईन में से किसका नाइट्रीकरण आसानी से होता है और क्यों?

13.24 बेंजीन के एथिलीकरण में निर्जल ऐलुमीनियम क्लोराइड के स्थान पर कोई दूसरा लूइस अम्ल सुझाइए।

13.25 क्या कारण है कि वुर्ट्ज़ अभिक्रिया से विषम संख्या कार्बन परमाणु वाले विशुद्ध ऐल्केन बनाने के लिए प्रयुक्त नहीं की जाती। एक उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।

पर्यावरणीय रसायन
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- पर्यावरणीय रसायन का अर्थ समझ सकेंगे;
- वायुमंडलीय प्रदूषण को परिभाषित कर सकेंगे तथा भूमंडलीय तापवृद्धि, हरित गृह-प्रभाव तथा अम्ल-वर्षा के कारणों की सूची बना सकेंगे;
- ओज़ोन-परत के अवक्षय के कारणों तथा इसके प्रभावों को जान सकेंगे;
- जल-प्रदूषण के कारण बता सकेंगे तथा पेयजल के अंतरराष्ट्रीय मानकों के बारे में जान सकेंगे;
- मृदा-प्रदूषण के कारणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- पर्यावरणीय प्रदूषण की रोकथाम के लिए योजना बना और अपना सकेंगे;
- दैनिक जीवन में हरित रसायन के महत्त्व को समझ सकेंगे।

विश्व ने ज्ञानरहित चमक तथा विवेकहीन शक्ति प्राप्त कर ली है। हमारा विश्व नाभिकीय रूप से महादानव तथा नैतिक रूप से शिशु है।

पिछली कक्षाओं में आप पर्यावरण के बारे में अध्ययन कर चुके हैं। पर्यावरणीय अध्ययन परिवेश से हमारे सामाजिक, जैविक, आर्थिक, भौतिक तथा रासायनिक अंतर्संबंध को दर्शाता है। इस एकक में हम पर्यावरणीय रसायन पर ध्यान केंद्रित करेंगे। पर्यावरणीय रसायन परिवहन, अभिक्रियाओं, प्रभावों, तथ्यों आदि पर्यावरणीय रासायनिक स्पीशीज़ से संबंधित हैं। आइए, पर्यावरणीय रसायन के कुछ महत्त्वपूर्ण पहलुओं पर विचार करें।

14.1 पर्यावरण-प्रदूषण

पर्यावरण-प्रदूषण हमारे परिवेश में अवांछनीय परिवर्तन (जो पौधों, जंतुओं तथा मनुष्यों पर हानिकारक प्रभाव डालते हैं) का परिणाम है। वह पदार्थ, जो प्रदूषण उत्पन्न करता है, 'प्रदूषक' कहलाता है। प्रदूषक ठोस, द्रव अथवा गैसीय पदार्थ हो सकता है, जो प्राकृतिक घटनाओं के कारण उत्पन्न होता है। क्या आप जानते हैं कि एक औसत मनुष्य को भोजन की तुलना में लगभग 12-15 गुना अधिक वायु की आवश्यकता होती है? अतः भोजन में प्रदूषक की अति अल्प मात्रा वायु में उपस्थित समान मात्रा की तुलना में महत्त्वपूर्ण है। प्रदूषक को निम्नीकृत किया जा सकता है। उदाहरणार्थ– सब्जियों के त्याज्य भाग प्राकृतिक विधियों द्वारा निम्नीकृत एवं अपघटित हो जाते हैं। इसके विपरीत कुछ प्रदूषक, जो धीरे-धीरे निम्नीकृत होते हैं, कई दशकों तक पर्यावरण में अपरिवर्तित रूप में बने रहते हैं। उदाहरणार्थ– डाइक्लोरोडाइफिनाइल ट्राइक्लोरो एथेन (डी.डी.टी.), प्लास्टिक-निर्मित अनेक पदार्थ, भारी धातुएँ, अनेक रसायन तथा नाभिकीय अपशिष्ट आदि यदि एक बार पर्यावरण में निर्गमित हो जाते हैं, तो इन्हें पृथक् करना कठिन होता है। ये प्रदूषक प्राकृतिक विधियों द्वारा निम्नीकृत नहीं होते हैं तथा जीवित प्राणियों के लिए हानिकारक होते हैं। पर्यावरणीय प्रदूषण में प्रदूषक विभिन्न स्रोतों से उत्पन्न होते हैं तथा वायु या जल मनुष्य द्वारा अथवा मृदा में गाड़ने पर अभिगमित होते हैं।

14.2 वायुमंडलीय प्रदूषण

वायुमंडल, जो पृथ्वी को चारों ओर से घेरे हुए है, की मोटाई हर ऊँचाई पर समान नहीं होती है। इसमें वायु की विभिन्न संकेंद्री परत अथवा क्षेत्र होते हैं तथा प्रत्येक परत का घनत्व भिन्न-भिन्न होता है। वायुमंडल का सबसे निचला क्षेत्र, जिसमें मनुष्य तथा अन्य प्राणी रहते हैं, को 'क्षोभमंडल' (Troposphere) कहते हैं। यह समुद्र-तल से 10 किमी. की ऊँचाई तक होता है। उसके ऊपर (समुद्र-तल से 10 से 50 किमी. के मध्य) समतापमंडल (Stratosphere) होता है। क्षोभमंडल धूलकणों से युक्त क्षेत्र है, जिसमें वायु, अधिक जलवाष्प तथा बादल उपस्थित होते हैं। इस क्षेत्र में वायु के तीव्र प्रवाह एवं बादल का निर्माण होता है, जबकि समतापमंडल में डाइनाइट्रोजन, डाइऑक्सीजन, ओजोन तथा सूक्ष्म मात्रा में जलवाष्प होता है।

वायुमंडलीय प्रदूषण में मुख्यतः क्षोभमंडलीय तथा समतापमंडलीय प्रदूषण का अध्ययन किया जाता है। सूर्य की हानिकारक पराबैंगनी किरणों के 99.5% भाग को समतापमंडल में उपस्थित ओजोन पृथ्वी की सतह पर पहुँचने से रोकता है तथा इसके प्रभाव मानव तथा अन्य जीवों की रक्षा करता है।

14.2.1 क्षोभमंडलीय प्रदूषण

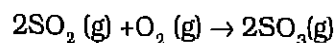
वायु में उपस्थित अवांछनीय ठोस अथवा गैस कणों के कारण क्षोभमंडलीय प्रदूषण होता है। क्षोभमंडल में निम्नलिखित मुख्यतः गैसीय तथा कणिकीय प्रदूषक उपस्थित होते हैं–

(क) गैसीय वायुप्रदूषक– ये सल्फर, नाइट्रोजन तथा कार्बन के ऑक्साइड, हाइड्रोजन सल्फाइड, हाइड्रोकार्बन, ओजोन तथा अन्य ऑक्सीकारक हैं।

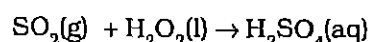
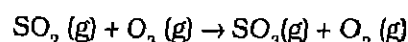
(ख) कणिकीय प्रदूषक- ये धूल, धूम्र, कोहरा, फुहारा (स्प्रे), धुआँ आदि हैं।

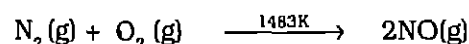
1. गैसीय वायुप्रदूषक–

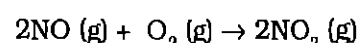
(क) सल्फर के ऑक्साइड– जीवाश्म ईंधन के दहन के परिणामस्वरूप सल्फर के ऑक्साइड उत्पन्न होते हैं। इसमें प्रमुख स्पीशीज़ सल्फर डाइऑक्साइड है। यह एक गैस है तथा मनुष्य एवं जंतुओं के लिए विषैली है। ऐसा प्रतीत होता है कि सल्फर डाइऑक्साइड की सूक्ष्म सांद्रता मनुष्य में विभिन्न श्वसन-रोगों (जैसे–अस्थमा, श्वसनी शोथ (Bronchities), ऐम्फाइसीमा आदि) का कारण होती है। सल्फर डाइऑक्साइड के कारण आँखों में जलन होती है, जिससे आँखें लाल हो जाती हैं तथा आँसू आने लगते हैं। SO_2 की उच्च सांद्रता फूलों की कलियों में कड़ापन उत्पन्न करती है, जिससे ये पौधों से शीघ्र गिर जाती हैं। सल्फर डाइऑक्साइड का अनुत्प्रेरकीय (Uncatalysis) ऑक्सीकरण एक धीमी प्रक्रिया है, परंतु प्रदूषित वायु, जिसमें कणिकीय द्रव्य होते हैं, वायुमंडल में उपस्थित सल्फर ट्राइऑक्साइड की ऑक्सीकरण-प्रक्रिया को उत्प्रेरित करते हैं।

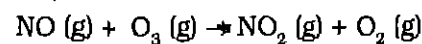
$$2SO_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2SO_3(g)$$

इस अभिक्रिया की प्रगति वायुमंडल में उपस्थित ओजोन तथा हाइड्रोजन परॉक्साइड द्वारा बढ़ जाती है।

$$SO_2\,(g) + O_3\,(g) \rightarrow SO_3(g) + O_2\,(g)$$

$$SO_2(g) + H_2O_2(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

(ख) नाइट्रोजन के ऑक्साइड– वायु के प्रमुख अवयव डाइनाइट्रोजन तथा डाइऑक्सीजन हैं। सामान्य ताप पर ये गैसें आपस में अभिक्रिया नहीं करती हैं; परंतु उच्च उन्नतांश पर जब बिजली चमकती है, तब ये आपस में प्रतिक्रिया करके नाइट्रोजन के ऑक्साइड बनाती हैं। NO_2 ऑक्सीकरण पर NO_3^- आयन बनाती है, जो मृदा में घुलकर उर्वरक का कार्य करती है। किसी स्वचालित इंजन में (उच्च ताप पर) जब जीवाश्म ईंधन का दहन होता है, तब डाइनाइट्रोजन तथा डाइऑक्सीजन मिलकर नाइट्रिक ऑक्साइड NO तथा नाइट्रोजन डाइऑक्साइड NO_2 की पर्याप्त मात्रा देती हैं।

$$N_2\,(g) + O_2\,(g) \xrightarrow{1483K} 2NO(g)$$

NO ऑक्सीजन से शीघ्रतापूर्वक क्रिया कर NO_2 देती है।

$$2NO\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2NO_2\,(g)$$

जब समतापमंडल में नाइट्रिक ऑक्साइड NO ओजोन से प्रतिक्रिया करती है, तब नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (NO_2) के निर्माण की दर बढ़ जाती है।

$$NO\,(g) + O_3\,(g) \rightarrow NO_2\,(g) + O_2\,(g)$$

यातायात तथा सघन स्थानों पर उत्पन्न तीक्ष्ण लाल धूम्र नाइट्रोजन ऑक्साइड के कारण होता है। NO_2 की अधिक सांद्रता होने पर पौधों की पत्तियाँ गिर जाती हैं तथा प्रकाश-संश्लेषण की दर कम हो जाती है। नाइट्रोजन डाइऑक्साइड फेफड़ों में उत्तेजना उत्पन्न होती है, जिससे बच्चों में प्रचंड श्वसन-रोग उत्पन्न हो जाते हैं। यह जीव ऊतकों के लिए विषैली भी है। नाइट्रोजन डाइऑक्साइड विभिन्न वस्त्र-रेशों तथा धातुओं के लिए भी हानिकारक है।

(ग) हाइड्रोकार्बन– हाइड्रोकार्बन केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन के बने होते हैं। स्वचालित वाहनों में ईंधन के अपूर्ण दहन के कारण ये उत्पन्न होते हैं। अधिकांश हाइड्रोकार्बन कैन्सरजन्य होते हैं, अर्थात् इसके कारण कैन्सर होता है। यह पौधों में काल-

प्रभावण, ऊतकों के निम्नीकरण तथा पत्तियों, फूलों एवं टहनियों में छाया द्वारा हानि पहुँचाते हैं।

(घ) कार्बन के ऑक्साइड

(i) कार्बन मोनोऑक्साइड– कार्बन मोनो ऑक्साइड गंभीर वायु-प्रदूषकों में से एक है। यह रंगहीन तथा गंधहीन है। यह श्वसनीय प्राणियों के लिए हानिकारक है। इसमें विभिन्न अंगों तथा ऊतकों के लिए दी जाने वाली ऑक्सीजन के प्रवाह को रोकने की सामर्थ्य होती है। यह कार्बन के अपूर्ण दहन के फलस्वरूप उत्पन्न होती है। इसकी सर्वाधिक मात्रा मोटरवाहनों से निकलने वाले धुएँ से उत्पन्न होती है। इसके अन्य स्रोत कोयला, ईंधन-लकड़ी, पेट्रोल का अपूर्ण दहन हैं। विश्व में पिछले कुछ वर्षों में यातायात के साधनों की संख्या में तेजी से वृद्धि हुई है। अधिकतर वाहनों का उचित रख-रखाव नहीं होता है अथवा प्रदूषक, नियंत्रक उपकरण उपयुक्त नहीं होते हैं। परिणामस्वरूप अत्यधिक मात्रा में कार्बन मोनोऑक्साइड तथा अन्य प्रदूषक गैसें निर्गमित होती हैं। क्या आप जानते हैं कि कार्बन मोनोऑक्साइड विषैली क्यों है? यह हीमोग्लोबिन के साथ ऑक्सीजन की अपेक्षा अधिक प्रबलता से संयुक्त हो जाती है तथा कार्बोक्सीहीमोग्लोबिन बनाती है, जो ऑक्सीजन-होमोग्लोबिन से लगभग 300 गुना अधिक स्थायी संकुल है। जब रक्त में कार्बोक्सीहीमोग्लोबिन की मात्रा 3-4 प्रतिशत तक पहुँच जाती है, तब रक्त में ऑक्सीजन ले जाने की क्षमता काफी कम हो जाती है। ऑक्सीजन की इस न्यूनता से सिरदर्द, नेत्रदृष्टि की क्षीणता, तंत्रकीय आवेग में न्यूनता, हृदयवाहिका में तंत्र अव्यवस्था आदि की विसंगतियाँ हो जाती हैं। यही कारण है कि लोगों को धूम्रपान नहीं करने की सलाह दी जाती है। गर्भवती महिलाओं के रक्त में कार्बन मोनोऑक्साइड CO की बढ़ी मात्रा कालपूर्व जन्म, स्वतः गर्भपात एवं बच्चों में विरूपता का कारण है। यह इतनी विषैली है कि 1300 पी.पी.एम. की सांद्रता आधे घंटे में प्राणघातक हो जाती है।

(ii) कार्बन डाइऑक्साइड– श्वसन, जीवाश्म ईंधन का दहन, सीमेन्ट निर्माण में काम आने वाले चूना-पत्थर आदि से वायुमंडल में कार्बन डाइऑक्साइड (CO_2) निर्गमित होती है। कार्बन डाइऑक्साइड गैस केवल क्षोभमंडल में होती है। सामान्यतः वायुमंडल में इसकी मात्रा आयतन के अनुसार 0.03% होती है। जीवाश्म ईंधन के अधिक प्रयोग से वायुमंडल में कार्बन डाइऑक्साइड की अधिक मात्रा निर्गमित होती है। कार्बन डाइऑक्साइड की अधिकता हरित पौधों द्वारा कम कर दी जाती है, जिससे वायुमंडल में CO_2 की यथेष्ट मात्रा बनी रहती है। वातावरण में CO_2 की मात्रा बनाए रखना आवश्यक होता है। हरे पौधों में प्रकाश-संश्लेषण के लिए CO_2 की आवश्यकता होती है। फलतः ऑक्सीजन मुक्त होती है। इसलिए संतुलित चक्र बना रहता है। जैसा आप जानते हैं, वनों के कटने तथा जीवाश्म ईंधन के अधिक दहन के कारण वायुमंडल में CO_2 की मात्रा बढ़ गई है तथा पर्यावरण-संतुलन बिगड़ गया है। कार्बन डाइऑक्साइड की यही बढ़ी हुई मात्रा भूमंडलीय तापवृद्धि के लिए उत्तरदायी है।

भूमंडलीय तापवृद्धि एवं हरितगृह प्रभाव (Global Warming and Greenhouse Effect)

सौर ऊर्जा का 75% भाग पृथ्वी की सतह द्वारा अवशोषित कर लिया जाता है, जिससे इसके ताप में वृद्धि होती है। शेष ऊष्मा वायुमंडल में पुनः विकिरित हो जाती है। ऊष्मा का कुछ भाग वायुमंडल में उपस्थित गैसों (जैसे–कार्बन डाइऑक्साइड, ओजोन, क्लोरोफ्लोरो कार्बन यौगिकों तथा जलवाष्प) द्वारा प्रग्रहित कर लिया जाता है, जिससे वायुमंडल के ताप में वृद्धि होती है। यही भूमंडलीय तापवृद्धि का कारण है।

हम जानते हैं कि ठंडे स्थानों पर फूल, सब्जियाँ, फल आदि काँच-आवरण क्षेत्र (जिसे 'हरितगृह' कहते हैं) में विकसित होते हैं। क्या आप जानते हैं कि हम मनुष्य भी हरितगृह में रहते हैं? यद्यपि हम किसी काँच द्वारा आवरित नहीं रहते हैं, तथापि वायु का एक आवरण, जिसे 'वायुमंडल' कहते हैं, शताब्दियों से पृथ्वी का ताप स्थिर रखे हुए हैं, परंतु आजकल इसमें धीमा परिवर्तन हो रहा है। जिस प्रकार हरितगृह में काँच सूर्य की गरमी को अंदर थामे रखता है, उसी प्रकार वायुमंडल सूर्य की ऊष्मा को पृथ्वी के निकट अवशोषित कर लेता है तथा इसे गरम बनाए रखता है। इसे 'प्राकृतिक हरितगृह प्रभाव' कहते हैं, क्योंकि यह पृथ्वी के तापमान की रक्षा करके जीवन-योग्य बनाता है। दृश्यप्रकाश हरितगृह में पारदर्शी काँच में से गुजरकर मृदा तथा पौधों को गरम रखता है। गरम मृदा तथा पौधे अवरक्त विकिरणों का उत्सर्जन करते हैं। चूँकि अवरक्त (ऊष्मा) विकिरण के लिए काँच अपारदर्शक होता है, अतः यह इन विकिरणों को आंशिक रूप से अवशोषित तथा शेष को परावर्तित करता है। यह क्रियाविधि सौर-ऊर्जा को हरितगृह में संग्रहीत रखती है। इसी प्रकार कार्बन डाइऑक्साइड के अणु ऊष्मा को संग्रहीत कर लेते हैं, क्योंकि ये सूर्य के प्रकाश के लिए पारदर्शक होते हैं, ऊष्मा विकिरणों के लिए नहीं। यदि कार्बन डाइऑक्साइड की मात्रा 0.03% से अधिक हो जाती है, तो प्राकृतिक हरितगृह का संतुलन बिगड़ जाता है। भूमंडलीय तापवृद्धि में कार्बन डाइऑक्साइड का विशिष्ट योगदान है।

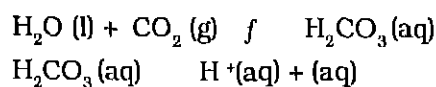
कार्बन डाइऑक्साइड के अतिरिक्त अन्य हरितगृह गैसें, मेथैन (CH_4), जलवाष्प, नाइट्रसऑक्साइड (N_2O), क्लोरो-

फ्लोरोकार्बन तथा ओजोन हैं। ऑक्सीजन की अनुपस्थिति में जब वनस्पतियों को जलाया, पचाया अथवा सड़ाया जाता है, तब मेथैन उत्पन्न होती है। धान के क्षेत्रों, कोयले की खानों, दलदली क्षेत्रों तथा जीवाश्म ईंधनों द्वारा अधिक मात्रा में मेथैन उत्पन्न होती है। क्लोरोफ्लोरोकार्बन मनुष्य द्वारा निर्मित रसायन है, जो वायुप्रशीतक आदि में काम आता है। क्लोरोफ्लोरोकार्बन भी ओजोन-परत को हानि पहुँचा रहे हैं (खंड 14.2.2)। नाइट्रस ऑक्साइड (N_2O) वातावरण में प्राकृतिक रूप से उत्पन्न होता है, परंतु पिछले कुछ वर्षों में जीवाश्म ईंधन एवं उर्वरकों के अधिक प्रयोग से इसकी मात्रा में उल्लेखनीय वृद्धि हुई है। यदि इसी प्रकार तापवृद्धि का क्रम बना रहा, तो ध्रुवों पर स्थित हिमनदों के पिघलने की दर अधिक होगी, जिससे समुद्र के जल-स्तर में वृद्धि के फलस्वरूप पृथ्वी के निचले स्थानों में जल भर जाएगा। भूमंडलीय तापवृद्धि के कारण बहुत से संक्रामक रोगों, जैसे–डेंगू, मलेरिया, पीत ज्वर, निद्रा रोग आदि में वृद्धि होती है।

अम्लवर्षा (Acid rain)

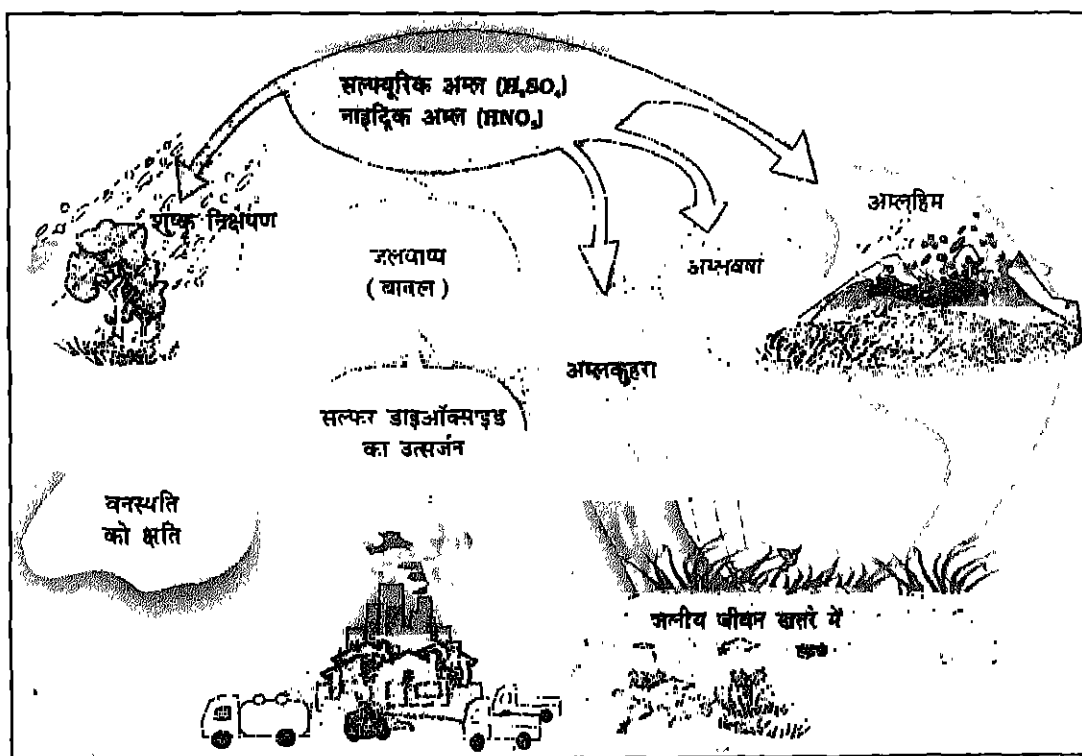
हम जानते हैं कि वायुमंडल में उपस्थित कार्बन डाइऑक्साइड द्वारा जल से की गई अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्पन्न H^+ आयन के कारण वर्षाजल की pH सामान्यतः 5.6 होती है–

$$H_2O (l) + CO_2 (g) \quad f \quad H_2CO_3 (aq)$$

$$H_2CO_3 (aq) \qquad H^+(aq) + (aq)$$

जब वर्षा की *p*H 5.6 से कम हो जाती है, तो इसे 'अम्लवर्षा' कहते हैं।

'अम्लवर्षा' में वायुमंडल से पृथ्वी-सतह पर अम्ल निक्षेपित हो जाता है। अम्लीय प्रकृति के नाइट्रोजन एवं सल्फर के ऑक्साइड वायुमंडल में ठोस कणों के साथ हवा में बहकर या तो ठोस रूप में अथवा जल में द्रव रूप में कुहासे से या हिम की भाँति निक्षेपित होते हैं (चित्र 14.1)।

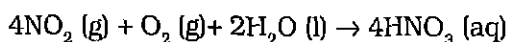
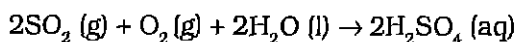
पुनः विचार करें

भूमंडलीय तापवृद्धि को कम करने के लिए हम क्या कर सकते हैं? चूँकि जीवाश्म ईंधन को जलाने तथा वनों को काटने से वायुमंडल में हरितगृह गैसों में वृद्धि हो रही है, अतः इसके सुचारु, बुद्धिमत्ता एवं न्यायपूर्ण उपयोग के उपाय हमें तलाशने होंगे, जो भूमंडलीय तापवृद्धि को कम करने में सहायक हों। इसका एक साधारण उपाय परिस्थितियों को ध्यान में रखकर यातायात के व्यक्तिगत साधनों का कम प्रयोग साइकिल को प्रोत्साहन देना तथा जनसाधारण के यातायात-साधनों को काम से लेना अथवा कारपूल का प्रयोग आदि है। अधिक पौधे लगाकर हरित-आवरण को बढ़ाने का प्रयास हमें करना

चित्र 14.1 अम्ल-निक्षेपण

चाहिए। शुष्क पत्तियों, लकड़ी आदि को नहीं जलाना चाहिए। जनसाधारण के कार्यस्थलों पर धूम्रपान करना गैर-कानूनी है। चूँकि यह केवल धूम्रपान करने वाले व्यक्ति के लिए ही नहीं, अपितु आस-पास खड़े अन्य व्यक्तियों के लिए भी हानिकारक होता है। अतः हमें इसे त्यागना चाहिए। अनेक व्यक्ति हरित गृहप्रभाव तथा भूमंडलीय तापवृद्धि के बारे में नहीं जानते हैं। उन्हें इस तथ्य से अवगत कराना चाहिए।

अम्लवर्षा मानवीय क्रियाकलापों का उपोत्पाद होती है, जो वातावरण में नाइट्रोजन तथा सल्फर के ऑक्साइड निर्गमित करती है। जैसा पूर्व में बताया जा चुका है, जीवाश्म-ईंधन (जैसे- कोयला, शक्ति-संयंत्रों, भट्टियों तथा मोटर इंजनों में डीजल और पेट्रोल, (जिसमें सल्फर तथा नाइट्रोजन पदार्थ होते हैं) के दहन पर सल्फर डाइऑक्साइड तथा नाइट्रोजन ऑक्साइड उत्पन्न होते हैं। SO_2 तथा NO_2 ऑक्सीकरण के पश्चात् जल के साथ अभिक्रिया करके अम्लवर्षा में प्रमुख योगदान देते हैं, क्योंकि प्रदूषित वायु में सामान्यतः कणिकीय द्रव्य उपस्थित होते हैं, जो ऑक्सीकरण को उत्प्रेरित करते हैं।

$$2SO_2\,(g) + O_2\,(g) + 2H_2O\,(l) \rightarrow 2H_2SO_4\,(aq)$$

$$4NO_2\,(g) + O_2\,(g) + 2H_2O\,(l) \rightarrow 4HNO_3\,(aq)$$

इसमें अमोनियम लवणों का भी निर्माण होता है, जो वायुमंडलीय धुंध (एरॉसॉल के सूक्ष्म कण) के रूप में दृश्यमान होते हैं। वर्षा की बूँदों में ऑक्साइड तथा अमोनियम लवणों के एरोसॉल कण के फलस्वरूप नम विक्षेपण (Wet Deposition) होता है। ठोस तथा द्रव भूमि-सतहों द्वारा SO_2 सीधे अवशोषित हो जाते हैं। इस प्रकार शुष्क निक्षेपण (Dry Deposition) होता है।

अम्लवर्षा कृषि, पेड़-पौधों आदि के लिए हानिकारक होती है, क्योंकि यह इनकी वृद्धि के लिए आवश्यक पोषक तत्वों को घोलकर पृथक् कर देती है। यह मनुष्यों तथा जानवरों में श्वसन-अवरोध उत्पन्न करती है। जब यह सतही जल के साथ बहकर नदी एवं झीलों तक पहुँचती है, तो जलीय परिस्थितियों के पौधों एवं जंतुओं के जीवन को प्रभावित करती है। अम्लवर्षा के कारण जल के पाइपों का संक्षारण होता है, जिससे आयरन, लेड, कॉपर आदि धातुएँ घुलकर पेयजल में पहुँच जाती हैं। अम्लवर्षा पत्थर एवं धातुओं से बनी संरचनाओं, भवनों, आदि को नष्ट करती है। हमारे देश में ताजमहल जैसी ऐतिहासिक इमारतें अम्लवर्षा से दुष्प्रभावित हो रही हैं।

क्रियाकलाप-1

आप अपने नजदीकी क्षेत्रों के जल से विभिन्न नमूने एकत्र करके उनकी pH ज्ञात करें। परिणामों की चर्चा अपनी कक्षा में करें। आइए, इस बात पर चर्चा करें कि अम्लवर्षा को कम कैसे किया जाए।

वायुमंडल में सल्फर डाइऑक्साइड (SO_2) तथा नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (NO_2) के उत्सर्जन को कम करके अम्लवर्षा को कम किया जा सकता है। हमें यातायात के व्यक्तिगत साधनों का कम प्रयोग करना चाहिए तथा शक्ति-संयंत्रों एवं उद्योगों में कम सल्फर मात्रा वाला जीवाश्म ईंधन काम में लेना चाहिए। हमें कोयले के स्थान पर प्राकृतिक गैस का प्रयोग या कम सल्फर से युक्त कोयले को ईंधन के रूप में काम में लाना चाहिए। कार में उत्प्रेरकीय परिवर्तक उपयोग में लेने चाहिए, ताकि वह वायुमंडल में उत्सर्जित धूम्र के प्रभाव को न्यूनतम कर सके। उत्प्रेरकीय परिवर्तन का प्रमुख अवयव सिरेमिक निर्मित मधुकोश होता है, जिस पर दुर्लभ धातुओं (जैसे- Pd, Pt तथा Rh) की परत चढ़ी होती है। निर्गमित गैस, जिसमें बिना जला ईंधन CO तथा NO_x होते हैं, को जब 573K पर उत्प्रेरकीय परिवर्तक में से गुजारा जाता है, तब यह इन्हें CO_2 तथा N_2 में परिवर्तित कर देता है। हम मृदा में चूर्णीय चूना- पत्थर मिलाकर मृदा की अम्लीयता को कम कर सकते हैं। अधिकतर व्यक्ति अम्लवर्षा तथा इसके हानिकारक प्रभावों के बारे में नहीं जानते हैं। हम उन्हें सूचनाएँ देकर जागरूक कर सकते हैं तथा प्रकृति को बचा सकते हैं।

ताजमहल एवं अम्लवर्षा

आगरा शहर में स्थित ताजमहल के चारों ओर की वायु में सल्फर तथा नाइट्रोजन ऑक्साइड की उच्च सांद्रता उपस्थित है। यह इस क्षेत्र के चारों ओर अधिक मात्रा में शक्ति संयंत्र एवं उद्योगों के कारण है। घरेलू कार्यों में ईंधन के रूप में न्यून गुणवत्ता वाला कोयला, केरोसिन तथा लकड़ी का उपयोग करने पर यह समस्या बढ़ती है, जिसके फलस्वरूप अम्लवर्षा ताजमहल के संगमरमर ($CaCO_3$) से क्रिया करती है ($CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$) तथा संपूर्ण विश्व को आकर्षित करने वाले इस अद्भुत स्मारक को हानि पहुँचाती है। अम्लवर्षा के कारण यह स्मारक धीरे-धीरे क्षत हो रहा है तथा अपना प्राकृतिक रंग एवं आभा खोता जा रहा है। इस स्मारक को नष्ट होने से बचाने के लिए भारत सरकार ने सन् 1995 में एक कार्य-योजना प्रारंभ करने की घोषणा की। मथुरा तेलशोधन संयंत्र ने विषैली गैसों के उत्सर्जन को नियंत्रित करने के लिए पूर्व में ही उपयुक्त कदम उठा लिए हैं।

इस योजना के अंतर्गत 'ताज ट्रैपीज़ियम' की वायु को स्वच्छ करना है। इस क्षेत्र में आगरा, फीरोज़ाबाद, मथुरा तथा भरतपुर

नगर सम्मिलित हैं। इसके अनुसार, ट्रैपीज़ियम स्थित 2000 से भी अधिक उद्योग ईंधन के रूप में कोयला अथवा तेल के स्थान पर प्राकृतिक गैस अथवा एल.पी.जी. का उपयोग करेंगे। इसके लिए एक नयी प्राकृतिक गैस पाइप लाइन बिछाई जा रही है, जिसकी सहायता से इस क्षेत्र में प्रतिदिन 5 लाख घनमीटर प्राकृतिक गैस लाई जाएगी। शहरों में रहनेवाले व्यक्तियों को इस बात के लिए प्रोत्साहित किया जाएगा कि वे दैनिक जीवन में कोयले, केरोसीन अथवा लकड़ी के स्थान पर एल.पी.जी. का ही उपयोग करें। इसके अतिरिक्त ताज के आसपास के राष्ट्रीय राजमार्गों पर चलने वाले यातायात के साधनों में कम सल्फर से युक्त डीजल का उपयोग करने के लिए प्रेरित किया जाएगा।

2. कणिकीय प्रदूषक

कणिकीय पदार्थ वायु में निलंबित सूक्ष्म ठोस कण अथवा द्रवीय बूँद होते हैं। यह मोटरवाहनों के उत्सर्जन, अग्नि के धूम्र, धूलकण तथा उद्योगों की राख होते हैं। वायुमंडल में कणिकाएँ जीवित तथा अजीवित–दोनों प्रकार की हो सकती हैं। जीवित कणिकाओं में जीवाणु, कवक, फफूंद, शैवाल आदि सम्मिलित हैं। हवा में पाए जाने वाले कुछ कवक मनुष्य में एलर्जी उत्पन्न करते हैं। ये पौधों के रोग भी उत्पन्न कर सकते हैं।

कणिकाओं को उनकी प्रकृति एवं आकार के आधार पर इस प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है–

(क) धूम कणिकाओं में ठोस एवं ठोस-द्रव कणों के मिश्रण होते हैं, जो कार्बनिक द्रव्य के दहन के दौरान उत्पन्न होते हैं। जैसे–सिगरेट का धुआँ, जीवाश्म ईंधन के दहन से प्राप्त धूम, गंदगी का ढेर, सूखी पत्तियाँ, तेल-धूम्र आदि।

(ख) धूल में बारीक छोटे कण (व्यास 1–4μm से ऊपर) होते हैं, जो ठोस पदार्थों के पीसने, कुचलने एवं आरोपण से बनते हैं। ब्लास्ट से प्राप्त बालू, लकड़ी के कार्य से प्राप्त लकड़ी का बुरादा, कोयले का बुरादा, कारखानों से उड़ने वाली राख एवं सीमेन्ट, धुएँ के गुबार आदि इस प्रकार के उत्सर्जन के कुछ प्रारूपिक उदाहरण हैं।

(ग) फैले हुए द्रव-कणों एवं वाष्प के हवा में संघनन से कोहरा उत्पन्न होता है। उदाहरणार्थ–*सल्फ्यूरिक अम्ल* का कोहरा तथा शाकनाशी एवं कीटनाशी, जो अपने लक्ष्य से भटककर हवा से गमन करते हैं एवं कोहरा बनाते हैं।

(घ) धूम्र साधारणतया वाष्पों के ऊर्ध्वपातन, आसवन, क्वथन एवं अन्य रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान संघनन के कारण बनते हैं। प्राय: कार्बनिक विलायक-धातुएँ एवं धात्विक ऑक्साइड धूम्र-कणों का निर्माण करते हैं।

कणिक प्रदूषकों का प्रभाव मुख्यतया उनके कणों के आकार पर निर्भर करता है। हवा में ले जाए जानेवाले कण, जैसे–धूल, धूम, कोहरा आदि मानवीय स्वास्थ्य के लिए हानिकारक हैं। 5 माइक्रोन से बड़े कणिक प्रदूषक नासिकाद्वार में जमा हो जाते हैं, *जबकि लगभग 1.0 माइक्रोन के कण फेफड़ों* में आसानी से प्रवेश कर जाते हैं।

वाहनों द्वारा उत्सर्जित लेड एक मुख्य वायु-प्रदूषक है। लेडयुक्त पेट्रोल भारतीय शहरों में वायुधारित लेड-उत्सर्जन का मुख्य स्रोत है। अधिकतर शहरों में लेडविहीन (सीसारहित) पेट्रोल का उपयोग करके इस समस्या पर काबू पाया जा सकता है। लाल रक्त कोशिकाओं के विकसित एवं परिपक्व होने में लेड बाधा उत्पन्न करता है।

धूम-कोहरा (**Smog**)

'धूम-कोहरा' शब्द 'धूम' एवं 'क़ोहरे' से मिलकर बना है। विश्व के अनेक शहरों में प्रदूषण इसका आम उदाहरण है। धूम कोहरे दो प्रकार के होते हैं–

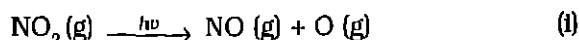
(क) सामान्य धूम कोहरा (जो ठंडी नम जलवायु में होता है) धूम, कोहरे एवं सल्फर डाइऑक्साइड का मिश्रण है। रासायनिक रूप से यह एक अपचायक मिश्रण है। अत: इसे 'अपचायक धूम-कोहरा' भी कहते हैं।

(ख) प्रकाश रासायनिक धूम कोहरा जो उष्ण, शुष्क एवं साफ धूपमयी जलवायु में होता है, स्वचालित वाहनों तथा कारखानों से निकलने वाले नाइट्रोजन के ऑक्साइडों तथा हाइड्रोकार्बनों पर सूर्यप्रकाश *की क्रिया के कारण* उत्पन्न होता है। प्रकाश रासायनिक धूम कोहरे की रासायनिक प्रकृति ऑक्सीकारक है। चूँकि इसमें ऑक्सीकारक अभिकर्मकों की सांद्रता उच्च रहती है, अत: इसे 'ऑक्सीकारक धूम कोहरा' कहते हैं।

प्रकाश रासायनिक धूम कोहरे का निर्माण (Formation Of Photochemical Smog)

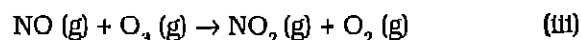
जब जीवाश्म ईंधनों का दहन होता है, तब पृथ्वी के वातावरण में कई प्रदूषक उत्सर्जित होते हैं। इनमें से में दो प्रदूषक हाइड्रोकार्बन (अदहित ईंधन) एवं नाइट्रिक ऑक्साइड (NO) है। जब इन प्रदूषकों का स्तर पर्याप्त ऊँचा हो जाता है, तब सूर्यप्रकाश से इनकी अन्योन्य क्रिया के कारण शृंखला अभिक्रिया होती हैं, *जिसमें NO नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (NO_2) में परिवर्तित* हो जाती है। यह NO_2 सूर्यप्रकाश से ऊर्जा ग्रहण कर पुन:

नाइट्रिक ऑक्साइड एवं मुक्त ऑक्सीजन में विघटित हो जाती है (चित्र 14.2)।

$NO_2(g) \xrightarrow{h\nu} NO(g) + O(g)$ (i)

ऑक्सीजन परमाणु अत्यधिक क्रियाशील होने के कारण O_2 के साथ संयुक्त होकर ओजोन में परिवर्तित हो सकता है–

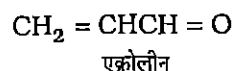
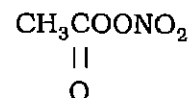
$O(g) + O_2(g) \rightleftharpoons O_3(g)$ (ii)

उपर्युक्त अभिक्रिया में निर्मित O_3 शीघ्रतापूर्वक अभिक्रिया (i) में विरचित NO(g) के साथ अभिक्रिया कर पुनः NO_2 बनाती है। NO_2 एक भूरी गैस है, जिसका उच्च स्तर धुंध का कारण हो सकता है।

$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ (iii)

ओजोन एक जहरीली गैस है। NO_2 एवं O_3 दोनों ही प्रबल ऑक्सीकारक हैं। इस कारण प्रदूषित वायु में उपस्थित अदहित हाइड्रोकार्बनों के साथ अभिक्रिया करके कई रसायनों, जैसे–फार्मेल्डिहाइड, एक्रोलीन एवं परॉक्सीऐसीटिल नाइट्रेट (PAN) का निर्माण करते हैं।

$$3CH_4 + 2O_3 \rightarrow 3CH_2=O + 3H_2O$$

फार्मेल्डिहाइड

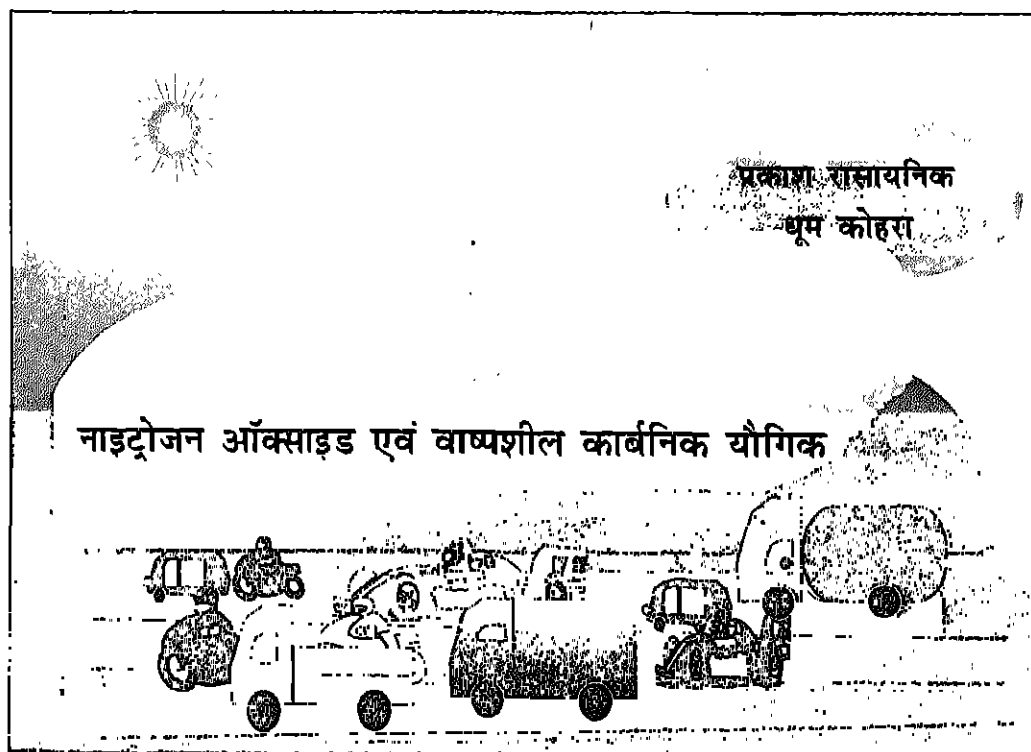
$CH_2=CHCH=O$ (एक्रोलीन)

CH_3COONO_2 (with $C=O$ ‖ O)

परॉक्सीऐसीटिल नाइट्रेट (PAN)

प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरे के प्रभाव

प्रकाश रासायनिक धूम्र कोहरे के सामान्य घटक ओजोन, नाइट्रिक ऑक्साइड, एक्रोलीन, फार्मेल्डिहाइड एवं परॉक्सीऐसीटिल नाइट्रेट (PAN) हैं। प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरे के कारण भी गंभीर स्वास्थ्य-समस्याएँ होती हैं। ओजोन एवं नाइट्रिक ऑक्साइड नाक एवं गले में जलन पैदा करते हैं। इनकी उच्च सांद्रता से सरदर्द, छाती में दर्द, गले का शुष्क होना, खाँसी एवं श्वास अवरोध हो सकता है। प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरा रबर में दरार उत्पन्न करता है एवं पौधों पर हानिकारक प्रभाव डालता है। यह धातुओं, पत्थरों, भवन-निर्माण के पदार्थों एवं रंगी हुई सतहों (Painted Surfaces) का क्षय भी करता है।

प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरे का नियंत्रण कैसे किया जा सकता है?

प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरे को नियंत्रित या कम करने के लिए कई तकनीकों का उपयोग किया जाता है। यदि हम प्रकाश

चित्र 14.2 प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरा वहाँ घटित होता है, जहाँ यातायात-प्रदूषकों पर सूर्य का प्रकाश क्रिया करता है।

रासायनिक धूम-कोहरे के प्राथमिक पूर्वगामी, जैसे–NO_2 एवं हाइड्रोकार्बन को नियंत्रित कर लें, तो द्वितीयक पूर्वगामी जैसे–ओज़ोन एवं PAN तथा प्रकाश रासायनिक धूम-कोहरा स्वत: ही कम हो जाएगा। सामान्यतया स्वचालित वाहनों में उत्प्रेरित परिवर्तक उपयोग में लाए जाते हैं, जो वायुमंडल में नाइट्रोजन ऑक्साइड एवं हाइड्रोकार्बन के उत्सर्जन को रोकते हैं। कुछ पौधों (जैसे–पाईनस, जुनीपेरस, क्वेरकस, पायरस तथा विटिस), जो नाइट्रोजन ऑक्साइड का उपापचय कर सकते हैं, का रोपण इस संदर्भ में सहायक हो सकता है।

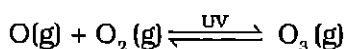
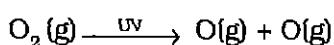
14.2.2 समतापमंडलीय प्रदूषण

ओज़ोन का विरचन एवं विघटन

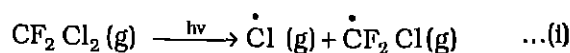
ऊपरी समतापमंडल में ओज़ोन (O_3) की प्रचुर मात्रा होती है, जो सूर्य से आनेवाले हानिकारक पराबैंगनी (UV) विकिरणों (λ–225 nm) से हमें बचाती है। ये विकिरण त्वचा-कैन्सर (मेलोनोमा) के कारण बनते हैं। अत: ओज़ोन-कवच को बचाए रखना महत्त्वपूर्ण है।

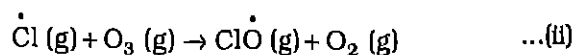
पराबैंगनी विकिरणों की डाइऑक्सीजन (अणु) से प्रतिक्रिया का उत्पाद समतापमंडल में उपस्थित ओज़ोन है। पराबैंगनी विकिरण आणविक ऑक्सीजन को मुक्त ऑक्सीजन (O) परमाणुओं में विखंडित कर देते हैं। आण्विक ऑक्सीजन से संयुक्त होकर ये ऑक्सीजन परमाणु ओज़ोन बनाते हैं।

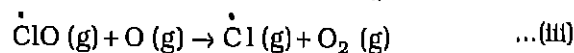
$$O_2(g) \xrightarrow{UV} O(g) + O(g)$$

$$O(g) + O_2(g) \xrightleftharpoons{UV} O_3(g)$$

ओज़ोन ऊष्मागतिकीय रूप से अस्थायी होती है एवं आण्विक ऑक्सीजन में विघटित हो जाती है। इस प्रकार ओज़ोन के निर्माण एवं विघटन में एक गतिकीय साम्य स्थापित हो जाता है। अभी हाल ही के वर्षों में समतापमंडल में कुछ रसायनों की उपस्थिति के कारण ओज़ोन की इस सुरक्षा-परत में अवक्षय की सूचनाएँ हैं। ओज़ोन परत में अवक्षय का मुख्य कारण क्लोरो-फ्लोरोकार्बन यौगिकों (CFCs) का उत्सर्जन है। जिन्हें 'फ्रियोन' भी कहा जाता है। ये यौगिक अक्रिय, अज्वलनशील, विषहीन कार्बनिक अणु हैं। अत: इनका उपयोग रेफ्रिजरेटर, एयर कन्डीशनर आदि में तथा प्लास्टिक फोम के निर्माण एवं कंप्यूटर उद्योग में कंप्यूटर के पुर्जों की सफाई करने में होता है।

CFCs एक बार वायुमंडल में उत्सर्जित होने पर वायुमंडल की अन्य गैसों से मिश्रित होकर सीधे समतापमंडल में पहुँच जाते हैं। समतापमंडल में ये शक्तिशाली विकिरणों द्वारा विघटित होकर क्लोरीन मुक्त मूलक उत्सर्जित करते हैं।

$$CF_2Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} \dot{C}l(g) + \dot{C}F_2Cl(g) \quad ...(i)$$

क्लोरीन मुक्त मूलक तब समतापमंडलीय ओज़ोन से अभिक्रिया करके क्लोरीन मोनोऑक्साइड मूलक तथा आण्विक ऑक्सीजन बनाते हैं।

$$\dot{C}l(g) + O_3(g) \rightarrow Cl\dot{O}(g) + O_2(g) \quad ...(ii)$$

क्लोरीन मोनोऑक्साइड मूलक परमाण्वीय ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया करके अधिक क्लोरीन मूलक उत्पन्न करता है।

$$\dot{C}lO(g) + O(g) \rightarrow \dot{C}l(g) + O_2(g) \quad ...(iii)$$

क्लोरीन मूलक लगातार पुनर्योजित होते रहते हैं एवं ओज़ोन को विखंडित करते हैं। इस प्रकार CFC समतापमंडल में क्लोरीन मूलकों को उत्पन्न करनेवाले एवं ओज़ोन-परत को हानि पहुँचाने वाले परिवहनीय कारक हैं।

ओज़ोन-छिद्र

सन् 1980 में वायुमंडलीय वैज्ञानिकों ने अंटार्कटिका पर कार्य करते हुए दक्षिणी ध्रुव के ऊपर ओज़ोन परत के क्षय, जिसे सामान्य रूप से 'ओज़ोन-छिद्र' कहा जाता है, के बारे में बताया।

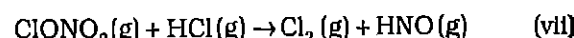
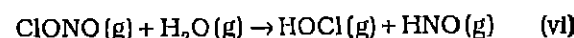
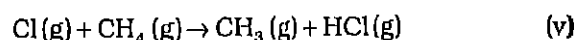
यह पाया गया कि ओज़ोन छिद्र के लिए परिस्थितियों का एक विशेष समूह उत्तरदायी था। गरमी में नाइट्रोजन डाइऑक्साइड परमाणुओं (अभिक्रिया iv) एवं क्लोरीन परमाणुओं (अभिक्रिया v) से अभिक्रिया करके क्लोरीन सिंक बनाते हैं, जो ओज़ोन-क्षय को काफी हद तक रोकता है।

जबकि सर्दी के मौसम में विशेष प्रकार के बादल, जिन्हें 'ध्रुवीय समतापमंडलीय बादल' कहा जाता है, अंटार्कटिका के ऊपर बनते हैं। ये बादल एक प्रकार की सतह प्रदान करते हैं, जिस पर बना हुआ क्लोरीन नाइट्रेट (अभिक्रिया iv) जलयोजित होकर हाइपोक्लोरस अम्ल बनाता है (अभिक्रिया vi)। अभिक्रिया में उत्पन्न हाइड्रोजन क्लोराइड से भी अभिक्रिया करके यह आण्विक क्लोरीन देता है।

$$ClO(g) + NO_2O(g) \rightarrow ClONO(g) \quad (iv)$$

$$Cl(g) + CH_4(g) \rightarrow CH_3(g) + HCl(g) \quad (v)$$

$$ClONO(g) + H_2O(g) \rightarrow HOCl(g) + HNO(g) \quad (vi)$$

$$ClONO_2(g) + HCl(g) \rightarrow Cl_2(g) + HNO(g) \quad (vii)$$

बसंत में अंटार्कटिका पर जब सूर्य का प्रकाश लौटता है, तब सूर्य की गरमी बादलों को विखंडित कर देती है एवं

HOCl तथा Cl_2 सूर्यप्रकाश से अपघटित हो जाते हैं (अभिक्रिया viii तथा ix)।

$$HOCl(g) \xrightarrow{h\nu} OH + Cl(g) \quad (viii)$$

$$Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2Cl(g) \quad (ix)$$

जैसा पूर्व में बताया गया है, उत्पन्न क्लोरीन मूलक, ओजोन-क्षय के लिए शृंखला अभिक्रिया प्रारंभ कर देते हैं।

ओजोन-परत के क्षय के प्रभाव

ओजोन परत के क्षय के साथ अधिकाधिक पराबैंगनी विकिरण क्षोभमंडल में छनित होते हैं। पराबैंगनी विकिरण से त्वचा का जीर्णन, मोतियाबिंद, सनबर्न, त्वचा-केन्सर, कई पादपप्लवकों की मृत्यु, मत्स्य उत्पादन की क्षति आदि होते हैं। यह भी देखा गया है कि पौधों के प्रोटीन पराबैगनी विकिरणों से आसानी से प्रभावित हो जाते हैं, जिससे कोशिकाओं का हानिकारक उत्परिवर्तन होता है। इससे पत्तियों के रंध्र से जल का वाष्पीकरण भी बढ़ जाता है, जिससे मिट्टी की नमी कम हो जाती है। बढ़े हुए पराबैगनी विकिरण रंगों एवं रेशों को भी हानि पहुँचाते हैं, जिससे रंग जल्दी हलके हो जाते हैं।

14.3 जल-प्रदूषण

जीवन के लिए जल *अनिवार्य* है। *हम जल को साधारणतया* शुद्ध मानते हैं, परंतु हमें जल की गुणवत्ता सुनिश्चित करनी चाहिए। *जल का प्रदूषण मानवीय क्रियाकलापों से* शुरू होता है। विभिन्न प्रक्रमों के माध्यम से प्रदूषण सतह या भौम जल तक आता है। प्रदूषण के सुज्ञात स्रोत या स्थानों को 'बिंदु-स्रोत' कहा जाता है। उदाहरण के लिए-नगरपालिका पाइप या औद्योगिक अपशिष्ट विसर्जन पाइप, जहाँ से प्रदूषक जल-स्रोत में प्रवेश करते हैं। प्रदूषण के अबिंदु स्रोत वे हैं, जहाँ पर प्रदूषण का स्रोत आसानी से पहचाना न जा सके। उदाहरणार्थ- कृषि-अपशिष्ट (खेतों, जानवरों एवं कृषि-भूमि से), अम्लवर्षा, तीव्र जल-निकासी (गलियों, उद्यानों, लॉन) आदि। *सारणी 14.1* में जल के मुख्य प्रदूषण तथा उनके स्रोत दर्शाए गए हैं।

14.3.1 जल-प्रदूषण के कारण

(i) **रोगजनक**- सबसे ज्यादा गंभीर जल-प्रदूषक रोगों के *कारकों को 'रोगजनक' कहा जाता है। रोगजनकों में जीवाणु एवं अन्य जीव हैं, जो घरेलू सीवेज एवं पशु-अपशिष्ट द्वारा जल में प्रवेश करते हैं। मानव-अपशिष्ट में एशरिकिआ कोली, स्ट्रेप्टोकॉकस फेकेलिस* आदि जीवाणु होते हैं, जो जठरांत्र बीमारियों के कारण होते हैं।

(ii) **कार्बनिक अपशिष्ट**-अन्य मुख्य जल-प्रदूषक कार्बनिक पदार्थ (जैसे-पत्तियाँ, घास, कूड़ा-कर्कट आदि) हैं। वे जल को प्रदूषित करते हैं। जल में पादप प्लवकों की अधिक बढ़ोतरी भी जल-प्रदूषण का एक कारण है।

बैक्टीरिया की बृहत् संख्या जल में कार्बनिक पदार्थों का अपघटन करती है। यह जल में विलेय ऑक्सीजन का उपभोग करती है। जल-विलयन में घुलित ऑक्सीजन सीमित होती है। ठंडे जल में घुलित ऑक्सीजन की सांद्रता 10 पीपीएम तक हो सकती है, जबकि वायु में यह करीब 2,00,000 पीपीएम है। यही कारण है कि जल में कार्बनिक पदार्थ के अपघटित होने की थोड़ी-सी मात्रा भी इसमें ऑक्सीजन का क्षय कर सकती है। जल में घुलित ऑक्सीजन जलीय जीवन के लिए बहुत महत्त्वपूर्ण है। *यदि जल में घुलित ऑक्सीजन की सांद्रता* 6 पीपीएम से नीचे हो जाए, तो मछलियों का विकास रुक जाता है। जल में ऑक्सीजन या तो वातावरण या कई जलीय पौधों द्वारा दिन में प्रकाश-संश्लेषण प्रक्रम से पहुँचती है। रात में

सारणी 14.1 मुख्य जल-प्रदूषक

प्रदूषक	स्रोत
सूक्ष्म जीव	घरेलू सीवेज
कार्बनिक अपशिष्ट	घरेलू सीवेज, पशु-अपशिष्ट, सड़े हुए मृत पशु तथा पौधे, खाद्य-संसाधन, कारखानों से विसर्जन
पादप पोषक	रासायनिक उर्वरक
विषाक्त भारी धातु	उद्योग तथा रसायन कारखाने
तलछट	कृषि तथा विपट्टी खनन के कारण मृदा का अपरदन
पीड़कनाशी	कीटों, कवक तथा खर-पतवार को नष्ट करने के लिए प्रयुक्त रसायन
रेडियोधर्मी पदार्थ	यूरेनियमयुक्त खनिजों का खनन
ऊष्मा	औद्योगिक कारखानों द्वारा ठंडे पानी का उपयोग

प्रकाश-संश्लेषण रुक जाता है, परंतु पौधे श्वसन करते रहते हैं, जिससे जल में घुलित ऑक्सीजन कम हो जाती है। घुलित ऑक्सीजन सूक्ष्म जीवाणुओं द्वारा कार्बनिक यौगिकों के ऑक्सीकरण में भी उपयोग में ली जाती है।

यदि जल में बहुत अधिक कार्बनिक पदार्थ मिलाए जाएँ, *तो उपलब्ध सारी ऑक्सीजन उपभोगित हो जाएगी।* इसका परिणाम ऑक्सीजन-आश्रित जलीय जीवन की मृत्यु है। इस प्रकार अवायु जीवाणु, जिन्हें ऑक्सीजन की आवश्यकता नहीं होती है, कार्बनिक अपविष्ट का विखंडन आरंभ कर देते हैं एवं इससे दूषित गंध वाले रसायन उत्पन्न होते हैं, जो मानव-स्वास्थ्य के लिए हानिकारक हैं। वायु (ऑक्सीजन की आवश्यकता वाले) जीवाणु इन कार्बनिक अपविष्टों का विघटन करके जल को ऑक्सीजनरहित कर देते हैं।

अत: जल के एक नमूने के निश्चित आयतन में उपस्थित कार्बनिक पदार्थ को विखंडित करने के लिए जीवाणु द्वारा आवश्यक ऑक्सीजन को **'जैवरासायनिक ऑक्सीजन माँग' (BOD)** कहा जाता है। अत: जल में BOD की मात्रा कार्बनिक पदार्थ को जैवीय रूप में विखंडित करने के लिए आवश्यक ऑक्सीजन की मात्रा होगी। स्वच्छ जल की BOD का मान 5 पीपीएम से कम होता है जबकि अत्यधिक प्रदूषित जल में यह 17 पीपीएम या इससे अधिक होता है।

(iii) रासायनिक प्रदूषक—हम जानते हैं कि जल एक अच्छा विलायक है। जल में विलेय अकार्बनिक रसायन, जिनमें भारी धातु (जैसे-केडमियम, मर्करी, निकेल आदि शामिल हैं) महत्त्वपूर्ण प्रदूषकों में आते हैं। ये सभी धातुएँ हमारे लिए हानिकारक हैं, क्योंकि हमारा शरीर इन्हें विसर्जित नहीं कर सकता है। समय के साथ इनकी मात्रा स्वीकार्य सीमा से ऊपर चली जाती है। तब ये प्रदूषक धातुओं, वृक्कों, केंद्रीय तंत्रिका-तंत्र, लीवर आदि को नुकसान पहुँचाते हैं। खदानों के सीवेज से प्राप्त अम्ल (जैसे—सल्फ्यूरिक अम्ल एवं विभिन्न स्रोतों से प्राप्त लवण, जिनमें ठंडे मौसम में हिम एवं बर्फ को पिघलाने वाले *लवण— सोडियम एवं कैल्सियम क्लोराइड शामिल हैं)* जल में विलेय प्रदूषक हैं।

प्रदूषित जल में पाए जाने वाले अन्य समूह कार्बनिक रसायन हैं। पेट्रोलियम उत्पाद (जैसे—समुद्रों में बड़े तेल-बहाव जल के कई स्रोतों को प्रदूषित करते हैं) दूसरे गंभीर प्रभाव वाले कार्बनिक यौगिकों में कीटनाशक हैं, जो स्प्रे द्वारा बहकर भूमि के नीचे आते हैं। विभिन्न प्रकार के औद्योगिक रसायन, *जैसे—पॉलीक्लोरीनेटेड बाइफिनायल (PCB_s), जो विलायक के* रूप में प्रयुक्त होते हैं, अपमार्जक एवं उर्वरक भी जल-प्रदूषकों की श्रेणी में सम्मिलित हैं। PCB_s संभावित कैन्सरजन्य हैं। आजकल उपलब्ध अधिकांश अपमार्जक जैव अपघटनीय हैं। फिर भी इनका उपयोग अन्य समस्याएँ उत्पन्न करता है। अपघटित करने वाले जीवाणु इन अपमार्जकों से भोजन प्राप्त करके तेजी से बढ़ते हैं। बढ़ोतरी करने में वे जल में उपस्थित समस्त ऑक्सीजन *का उपयोग कर सकते हैं। ऑक्सीजन की कमी के कारण जलीय* जीवन के अन्य रूप (जैसे—मछलियाँ एवं पौधे) मर सकते हैं। उर्वरकों में फॉस्फेट योगज के रूप में होते हैं। जल में फॉस्फेट का योग शैवाल की बढ़ोतरी को सहयोग करता है। शैवाल की यह प्रचुर बढ़ोतरी जलीय सतह को ढक लेती है तथा जल में ऑक्सीजन की सानुता बहुत कम हो जाती है फलत: अवायुविक परिस्थिति उत्पन्न होने से दुर्गंधा युक्त सडन पैदा होती है एवं जलीय जन्तुओं के मृत्यु का कारण बनती है। इस प्रकार यह पुष्पकुंजग्रस्त जल अन्य जीवों की वृद्धि को रोकता है। जल-निकायों में पौष्टिक अभिवृद्धि फलस्वरूप ऑक्सीजन की कमी के कारण **सुपोषण (यूट्रोफिकेशन)** कहते हैं।

14.3.2 जल के अंतरराष्ट्रीय मानक

पेय जल के अंतरराष्ट्रीय मानक, जिनका पालन होना चाहिए, नीचे दिए जा रहे हैं—

फ्लुओराइड—फ्लुओराइड आयन सांद्रता के लिए पेय जल का परीक्षण होना चाहिए। पेयजल में इसकी कमी मनुष्य के लिए हानिकारक है एवं कई बीमारियों (जैसे—दंतक्षय आदि) का कारण बनती है। अधिकांशत: पेयजल में विलयशीय फ्लुओराइड मिलाया जाता है, जिससे इसकी सांद्रता 1 ppm अथवा $1 mg. dm^{-3}$ हो जाए। फ्लुओराइड आयन दाँतों के इनामेल सतह में हाइड्रॉक्सीएपेटाइट $[3(Ca_3(PO_4)_2 . Ca(OH)_2]$ को फ्लुओएपेटाइट $[3(Ca_3(PO_4)_2 . CaF_2]$ में परिवर्तित करके कड़ा कर देते हैं, यद्यपि फ्लुओराइड आयनों की 2 पीपीएम से अधिक की सांद्रता दाँतों के भूरे कर्बुरण (Mottling) उत्पन्न करती है। साथ ही फ्लुओराइड का आधिक्य (10 पीपीएम से अधिक) हड्डियों एवं दाँतों पर हानिकारक प्रभाव डालता है, जैसा राजस्थान के कुछ भागों में देखा गया है।

लेड—जब जल-परिवहन के लिए लेड पाइपों का उपयोग किया *जाता है, तब जल लेड से दूषित हो जाता है। पीने के जल में* लेड की निर्धारित ऊपरी सीमा लगभग 50 पीपीबी है। लेड किडनी, लीवर एवं पुनरुत्पादन-तंत्र को हानि पहुँचा सकता है।

सल्फेट—पेय जल में सल्फेट का आधिक्य (7500 पीपीएम) विरेचक का कारण हो सकता है। संतुलित स्तर पर रहने की *दशा में सल्फेट हानिरहित है।*

नाइट्रेट—पीने के पानी में नाइट्रेट की अधिकतम सीमा

50 पीपीएम है। उसमें नाइट्रेट आधिक्य में होने पर मेथेमोग्लोबीनेमिया (ब्ल्यू बेबी सिन्ड्रोम) रोग हो सकता है।
अन्य धातुएँ– कुछ अन्य सामान्य धातुओं की अधिकतम सांद्रता सारणी 14.2 में दी गई है।

सारणी 14.2 पेय जल में निर्धारित सामान्य धातुओं की अधिकतम सांद्रता

धातु	अधिकतम सांद्रता (ppm अथवा $mg dm^{-3}$)
Fe	0.2
Mn	0.05
Al	0.2
Cu	3.0
Zn	5.0
Cd	0.005

क्रियाकलाप 2

आप स्थानीय जल-स्रोतों का निरीक्षण कर सकते हैं कि नदी, झील, हौद, तालाब आदि का पानी अप्रदूषित/ आंशिक प्रदूषित/ सामान्य प्रदूषित अथवा बुरी तरह प्रदूषित है। जल को देखकर या उसकी pH जाँचकर इसे देखा जा सकता है। निकट के शहरी या औद्योगिक स्थल, जहाँ से प्रदूषण उत्पन्न होता है, से उसके नाम का प्रलेख करें। इसकी सूचना सरकार द्वारा प्रदूषण-मापन के लिए गठित प्रदूषण नियंत्रण बोर्ड कार्यालय को दें तथा समुचित कार्यवाही सुनिश्चित करें। आप इसे मीडिया को भी बता सकते हैं। नदी, तालाब, जलधारा या जलाशय में घरेलू अथवा औद्योगिक अपविष्ट को सीधे नहीं डालें। बगीचों में रासायनिक उर्वरकों के स्थान पर कंपोस्ट का प्रयोग करें। डी.डी.टी., मैलाथियोन आदि कीटनाशी के प्रयोग से परहेज करें तथा यथासंभव नीम की सूखी पत्तियों का प्रयोग कीटनाशी के रूप में करें। अपनी घरेलू पानी टंकी में पौटेशियम परमैंगनेट ($KMnO_4$) की कुछ क्रिस्टल अथवा ब्लीचिंग पाउडर की थोड़ी मात्रा डालें।

14.4 मृदा-प्रदूषण

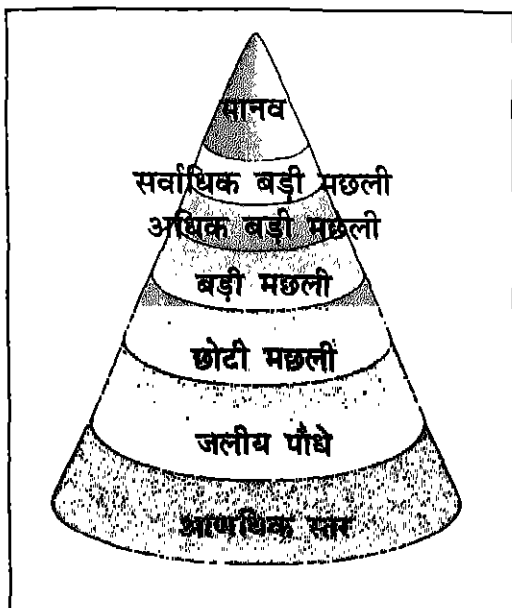
भारत एक कृषि-आधारित अर्थव्यवस्था वाला देश है, जहाँ कृषि, मत्स्य एवं पशुधन के विकास को प्राथमिकता दी जाती है। अकाल के समय के लिए अधिशेष उत्पादन का भंडारण सरकारी तथा गैर-सरकारी संस्थाओं द्वारा किया जाता है। भंडारण की अवधि में होने वाली खाद्य सामग्री की हानि पर विशेष ध्यान देना आवश्यक है। क्या आपने कभी कीट, कृतक, अपतमृण तथा फसलों की बीमारियों के द्वारा फसलों एवं खाद्य पदार्थों को होने वाली क्षति को देखा है? इन्हें हम कैसे बचा सकते हैं? फसलों के बचाव के लिए प्रयुक्त होने वाले कुछ कीटनाशी एवं पीडकनाशियों से आप परिचित हैं। ये कीटनाशी, पीडकनाशी तथा शाकनाशी मृदा-प्रदूषण के कारण हैं। अतः इनके विवेकपूर्ण प्रयोग की आवश्यकता है।

14.4.1 पीडकनाशी

द्वितीय विश्वयुद्ध से पूर्व प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले अनेक रसायनों, जैसे–निकोटीन (फसल के साथ खेत में तंबाकू के पौधे उगाकर) का प्रयोग अनेक फसलों के लिए पीडक-नियंत्रक पदार्थ के रूप में किया जाता था।

द्वितीय विश्वयुद्ध के समय मलेरिया तथा अन्य कीटजनित रोगों के नियंत्रण में डी.डी.टी. बहुत उपयोगी यौगिक पाया गया। इसीलिए युद्ध के पश्चात् डी.डी.टी. का उपयोग कृषि में कीट, सेडेंट, खर-पतवार तथा फसलों के अनेक रोगों के नियंत्रण के रूप में किया जाने लगा। हालाँकि प्रतिकूल प्रभावों के कारण इसका प्रयोग भारत में प्रतिबंधित हो गया है।

पीडकनाशी मूल रूप से संश्लेषित विषैले रसायन हैं, जो पारिस्थितिकी प्रतिघाती भी हैं। समान पीडकनाशकों के प्रयोग से कीटों में पीडकनाशकों के प्रति प्रतिरोध-क्षमता उत्पन्न हो जाती है, जो पीडकनाशी को प्रभावहीन बनाती है। इसीलिए डी.डी.टी. के प्रति प्रतिरोधकता में वृद्धि होने लगी, अन्य जीव-विष (जैसे–ऐल्ड्रीन तथा डाइऐल्ड्रीन) पीडकनाशी उद्योग द्वारा बाजार में लाए गए। अधिकांश कार्बनिक जीव-विष जल में अविलेय तथा अजैवनिम्नीकरणीय होते हैं। ये उच्च प्रभाव वाले जीव-विष भोजन शृंखला द्वारा निम्नपोषी स्तर से उच्चपोषी स्तर तक स्थानांतरित होते हैं (चित्र 14.3) समय के साथ-साथ उच्च प्राणियों में जीव-विषों की सांद्रता इस स्तर तक बढ़ जाती है कि उपापचयी तथा शरीर क्रियात्मक अव्यवस्था का कारण बन जाती है।

उच्च स्थायित्व वाले क्लोरीनीकृत कार्बनिक जीव-विष के प्रत्युत्तर में निम्न स्थायित्व अथवा अधिक जैव निम्नीकरणीय उत्पादों, जैसे–आर्गेनो-फॉस्फेट्स तथा कार्बामेट्स को बाजार में लाया गया, परंतु ये रसायन गंभीर स्नायु जीव-विष हैं। अतः ये मानव के लिए अधिक हानिकारक हैं। परिणामस्वरूप ऐसी घटनाएँ दर्ज हुई हैं, जिनमें खेतों में काम करने वाले मजदूरों की मृत्यु का कारण कुछ पीडकनाशी रहे हैं। कीट भी इन कीटनाशकों के प्रति प्रतिरोधी हो चुके हैं। पीडकनाशी उद्योग नए कीटनाशकों को विकसित करने में व्यस्त हैं, परंतु हमें सोचना पड़ेगा कि पीडकों के खतरे से निपटने का क्या यही एक साधन रह गया है?

चित्र 14.3 प्रत्येक पोषी स्तर पर प्रदूषक दस गुना सांद्रित हो जाता है।

इन दिनों पीडकनाशी उद्योग ने अपना ध्यान शाकनाशी, (जैसे–सोडियम क्लोरेट ($NaClO_3$), सोडियम आर्सिनेट (Na_3AsO_3) आदि) की ओर मोड़ा है। गत शताब्दी के पूर्वार्द्ध में यांत्रिक से रासायनिक अपतृण नियंत्रण की ओर किए गए विस्थापन के कारण उद्योग को समृद्ध आर्थिक बाज़ार उपलब्ध हुआ है, परंतु हमें यह ध्यान रखना पड़ेगा कि यह भी पर्यावरण के अनुकूल नहीं है।

अधिकांश शाकनाशी स्तनधारियों के लिए विषैले होते हैं, परंतु ये कार्ब-क्लोराइड्स के समान स्थायी नहीं होते हैं। ये रसायन कुछ ही माह में अपघटित हो जाते हैं। कार्ब-क्लोराइड की भाँति ये भी पोषी स्तर पर सांद्रित हो जाते हैं। मानव में जन्मजात कमियों का कारण कुछ शाकनाशी हैं। यह पाया गया कि मक्का के खेत, जिनमें शाकनाशी का छिड़काव किया गया हो, कीटों के आक्रमण तथा पादप रोगों के प्रति उन खेतों से अधिक सुग्राही होते है, जिनकी निराई हाथों से की जाती है।

पीडकनाशी तथा शाकनाशी व्यापक रूप से फैले रासायनिक प्रदूषण के छोटे से भाग का प्रतिनिधित्व करते हैं। विभिन्न वस्तुओं के उत्पादन के औद्योगिक एवं रासायनिक प्रक्रमों में निरंतर प्रयुक्त होने वाले अनेक यौगिक अंततः किसी न किसी रूप में वायुमंडल में मुक्त होते रहते हैं।

14.5 औद्योगिक अपशिष्ट

औद्योगिक ठोस अपशिष्ट (Solid waste) को जैव अपघटनी तथा जैव अनपघटनी ठोसों में वर्गीकृत किया जा सकता है। जैव अपघटनी अपशिष्ट सूत की मिलों, खाद्य-संसाधन इकाइयों, कागज की मिलों तथा वस्त्र उद्योगों द्वारा उत्पन्न होते हैं।

ऊष्मीय शक्ति संयंत्र, जो उड़न राख (Flyash) उत्पन्न करते हैं तथा लोहा एवं स्टील संयंत्र, जो वात्या भट्ठी धातुमल तथा स्टील प्रगलन धातुमल उत्पन्न करते हैं, के द्वारा जैव अनिम्नीकरण अपशिष्ट उत्पन्न होते हैं। ऐलुमिनियम, जिंक तथा कॉपर के उत्पादन उद्योग, जो पंक तथा पछोडन (mud and tailing) उत्पन्न करते हैं। उर्वरक उद्योग जिप्सम का उत्पादन करता है। धातु, रसायन, दवा, फार्मेसी, रंजक, पीडकनाशी, रबर आदि से संबंधित उद्योग ज्वलनशील, मिश्रित विस्फोटक या उच्च क्रियाशील पदार्थ का उत्पादन करते हैं।

यदि जैव अनपघटनी औद्योगिक ठोस अपशिष्ट का सही तरीके से निस्तारण नहीं किया जाए, तो पर्यावरण के लिए गंभीर खतरा हो सकता है। अभिनव परिवर्तनों के फलस्वरूप अपशिष्ट पदार्थों के विभिन्न उपयोग खोज निकाले गए हैं। आजकल स्टील उद्योग से उत्पन्न फ्लाई ऐश तथा धातुमल का उपयोग सीमेन्ट उद्योग में होने लगा है। भारी मात्रा में विषैले अपशिष्टों को सामान्यतः नियंत्रित भस्मीकरण द्वारा नष्ट किया जाता है, जबकि कम मात्रा में उत्पन्न अपविष्ट पदार्थों को खुले में जलाकर नष्ट कर दिया जाता है, परंतु ठोस अपशिष्टों का प्रबंधन यदि ढंग से न किया जाए, तो भी ये पर्यावरण को प्रभावित करते हैं।

14.6 पर्यावरण-प्रदूषण को नियंत्रित करने के उपाय

इस एकक में वायु-प्रदूषण, जल-प्रदूषण, मृदा-प्रदूषण एवं औद्योगिक प्रदूषण के अध्ययन के पश्चात् अब आप पर्यावरण प्रदूषण के नियंत्रण की आवश्यकता महसूस करने लगे होंगे। आप अपने समीप के पर्यावरण को कैसे बचा सकते हैं? आप अपने अड़ोस-पड़ोस में उपरोक्त प्रदूषणों के नियंत्रण के लिए क्या-क्या कदम उठा सकते हैं या क्रियाकलाप कर सकते हैं, इस बारे में विचार करें। यहाँ अपशिट प्रबंधन के उपायों के संबंध में एक विचार रखा जा रहा है।

14.6.1 अपशिष्ट का प्रबंधन

ठोस अपशिष्ट केवल वही नहीं है, जो आप अपने कचरादान में देखते हैं। बेकार घरेलू वस्तुओं के अतिरिक्त भी अनेक अपविष्ट हैं, जैसे–चिकित्सीय अपविष्ट, कृषि अपशिष्ट, औद्योगिक अपशिष्ट एवं खनिज अपशिष्ट। पर्यावरण के निम्नीकरण का एक मुख्य कारण अपशिष्टों का अनुपयुक्त विधि से किया गया निस्तारण है। इसीलिए अपशिष्ट का प्रबंधन परम आवश्यक है।

क्या आप अपशिष्ट के पुनर्चक्रण के बारे में जानते हैं?

- प्लास्टिक अपशिष्ट से प्राप्त ईंधन की उच्च ऑक्टेन दर होती है। इसमें लेड नहीं होता है तथा इसे 'हरित ईंधन' (Green fuel) कहते हैं।
- रसायन एवं वस्त्र उद्योग में किए गए आधुनिक विकास के कारण अब पुनः चक्रित प्लास्टिक से वस्त्र बनाए जाएँगे। ये जल्दी ही विश्व के वस्त्र-बाज़ार में उपलब्ध होंगे।
- हमारे देश में शहरों तथा कस्बों को बिजली की भीषण कटौती का सामना करना पड़ता है। चारों तरफ सड़ते हुए अपशिष्ट के ढेर भी हम देख सकते हैं। एक अच्छी खबर यह है कि हम इन दोनों समस्याओं से एक साथ छुटकारा पा सकते हैं। आजकल एक ऐसी तकनीक विकसित की गई है, जिसमें कचरे से विद्युत् का उत्पादन होता है। एक प्रायोगिक संयंत्र लगाया गया है, जिसमें कचरे से लौह धातु को अलग करके प्लास्टिक, काँच, कागज आदि को पानी में मिलाया जाता है। बैक्टीरिया द्वारा इसका संवर्धन (Culture) कर मेथेन बनाते हैं, जिसे सामान्यतः 'बायोगैस' के नाम से जाना जाता है। बायोगैस का उपयोग बिजली के उत्पादन में होता है तथा शेष उत्पाद खाद के रूप में प्रयुक्त होता है।

एकत्रण तथा निस्तारण (**Collection and disposal**)

घरेलू अपशिष्ट को छोटे पात्रों में एकत्र करते हैं, जिसे सार्वजनिक कचरा-पात्रों में डाल दिया जाता है। इन सामुदायिक पात्रों में से इसे इकट्ठा करके निस्तारण-स्थल (dumping place) तक पहुँचाया जाता है। निस्तारण-स्थल पर कचरे को इकट्ठा कर इसे जैव अनिम्नीकरण अपशिष्टों तथा जैव निम्नीकरण अपशिष्टों में छाँटकर पृथक् कर लिया जाता है। जैव अनिम्नीकरण पदार्थों, जैसे—प्लास्टिक, काँच, धातु, छीलन आदि को पुनर्चक्रण (Recycling) के लिए भेज दिया जाता है। जैव निम्नीकरण अपशिष्ट को खुले मैदानों में मिट्टी में दबा दिया जाता है। जैव निम्नीकरण अपशिष्ट कंपोस्ट खाद (Compost) में परिवर्तित हो जाता है।

यदि अपशिष्ट को कचरा-पात्रों में इकट्ठा नहीं करें, तो वह नालियों में चला जाता है। इसमें से कुछ मवेशियों द्वारा खा लिया जाता है। जैव अनिम्नीकरण अपविष्ट (जैसे—पॉलिथीन की थैलियाँ, धातु-छीलन आदि) नालियों को रुद्ध कर देती हैं एवं असुविधा उत्पन्न करती हैं। पॉलिथीन की थैलियाँ यदि मवेशियों द्वारा निगल ली जाएँ, तो उनकी मृत्यु का कारण भी बन सकती हैं।

इसीलिए सामान्य व्यवहार में सभी घरेलू अपविष्ट सही तरीके से एकत्र करके इनका निस्तारण करना चाहिए। घटिया प्रबंधन से स्वास्थ्य-संबंधी अनेक समस्याएँ उत्पन्न होती हैं, जिससे भूमि के जल के प्रदूषण के कारण महामारियाँ फैलती हैं। यह विशेषतः उन लोगों के लिए अधिक हानिकारक है, जो इस अपशिष्ट के सीधे संपर्क में आते हैं, जैसे—पुराना सामान तथा कचरा इकट्ठा करने वाले और वे कर्मचारी, जो अपशिष्ट के निस्तार के काम में लगे रहते हैं, क्योंकि ये वे व्यक्ति हैं, जो अपशिष्ट को दस्ताने या जलरोधी जूतों को पहने बिना स्पर्श करते हैं और गैस-मास्क का भी उपयोग नहीं करते हैं। आप उनके लिए क्या कर सकते हैं?

14.7 हरित रसायन (ग्रीन केमिस्ट्री)

14.7.1 परिचय

यह सर्वविदित तथ्य है कि हमारे देश में 20वीं सदी के अंत तक उर्वरकों एवं कीटनाशकों के उपयोग तथा कृषि के उन्नत तरीकों का प्रयोग करके अच्छी किस्म के बीजों, सिंचाई आदि से खाद्यान्नों के क्षेत्र में आत्मनिर्भरता प्राप्त कर ली है, परंतु मृदा के अधिक शोषण एवं उर्वरकों तथा कीटनाशकों के अंधाधुंध उपयोग से मृदा, जल एवं वायु की गुणवत्ता घटी है।

इस समस्या का समाधान विकास के प्रारंभ हो चुके प्रक्रम को रोकना नहीं, बल्कि उन तरीकों को खोजना है, जो वातावरण के बिगड़ने को रोक सकें। रसायन विज्ञान तथा अन्य विज्ञानों के उन सिद्धांतों का ज्ञान, जिससे पर्यावरण के दुष्प्रभावों को कम किया जा सके, 'हरित रसायन' कहलाता है। हरित रसायन उत्पादन का वह प्रक्रम है, जो पर्यावरण में न्यूनतम प्रदूषण या खराबी लाए। एक प्रक्रम में उत्पन्न होने वाले सह उत्पादों को यदि लाभदायक तरीके से उपयोग नहीं किया जाए तो वे पर्यावरण-प्रदूषण में सहायक होते हैं। ऐसे प्रक्रम न सिर्फ पर्यावरणीय दृष्टि से हानिकारक हैं, बल्कि महँगे भी हैं। उत्पाद अपव्यय एवं इसका विसर्जन दोनों ही वित्तीय रूप से खराब हैं। विकास-कार्यों के साथ-साथ वर्तमान ज्ञान का रासायनिक हानि को कम करने के लिए उपयोग में लाना ही हरित रसायन का आधार है। क्या आपने हरित रसायन का विचार ग्रहण किया है? यह भली-भाँति ज्ञात है कि कार्बनिक विलायक, जैसे—बेंजीन, टॉलूइन, कार्बन टेट्राक्लोराइड आदि अत्यधिक विषैले हैं। इनका प्रयोग करते समय सतर्क रहना चाहिए।

जैसा आप जानते हैं, एक रासायनिक अभिक्रिया की सीमा, ताप, दाब, उत्प्रेरक के उपयोग आदि भौतिक मापदंड पर निर्भर करती हैं। यदि एक रासायनिक अभिक्रिया में अभिकारक

हरित रसायनज्ञों को नोबेल पुरस्कार

येज चाउविन

रॉबर्ट एच. ग्रुब्स

रिचर्ड आर. श्रोक

येज चाउविन इन्स्टिट्यूट फ्रैंक्स, डू पेट्रोले, रूइनल-मेलमेसन, फ्रान्स, रॉबर्ट एच. ग्रुब्स, कैलिफोर्निया इन्स्टिट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी (कैलटेक), पासाडेना, सी.ए, यू.एस.ए. तथा रिचर्ड आर. श्रोक मासाच्युएट्स इन्स्टिट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी (एम.आई.टी.) कैंब्रिज, यू.एस.ए. ने नए रसायनों के निर्माण, जिनमें हानिकारक अपविष्ट कम होते हैं, पर कार्य करने के लिए सन् 2005 का नोबेल पुरस्कार पाया। तीनों ने कार्बनिक संश्लेषण की स्थानांतरण (मेटाथेसिस) विधि के लिए पुरस्कार पाया। इसमें अणु के अंदर परमाणु समूह पुनर्व्यवस्थित होते रहते हैं। रॉयल स्वीडिश अकादमी ने इसकी तुलना ऐसे नृत्य से की है, जिसमें युगल अपना जोड़ीदार बदलते हैं। मेटाथेसिस का जबरदस्त वाणिज्यिक उपयोग औषधि, जैव तकनीकी एवं खाद्य उद्योग में है। इसका उपयोग पर्यावरणीय मैत्रीपूर्ण बहुलकों के क्रांतिकारी विकास में भी होता है।

यह हरित रसायन में एक बड़े कदम का प्रतिनिधित्व है। कुशल उत्पादन द्वारा हानिकारक अपविष्टों को कम किया जाता है। मेटाथेसिस इस बात का उदाहरण है कि मूल विज्ञान का उपयोग मनुष्य, समाज एवं पर्यावरण के लाभ के लिए कैसे प्रयुक्त किया गया है।

एक पर्यावरणीय मैत्रीपूर्ण माध्यम में पूर्णत: पर्यावरणीय मैत्रीपूर्ण उत्पादों में बदल जाए, तो पर्यावरण में कोई रासायनिक प्रदूषक नहीं होगा।

संश्लेषण के दौरान प्रारंभिक पदार्थ का चयन करते समय यह सावधानी रखनी चाहिए, ताकि जब भी वह अंतिम उत्पाद में परिवर्तित हो, तो अपविष्ट उत्पन्न ही न हो। यह संश्लेषण के दौरान अनकूल परिस्थितियों को अर्जित करके किया जाता है। जल की उच्च विशिष्ट ऊष्मा तथा कम वाष्पशीलता के कारण इसे संश्लेषित अभिक्रियाओं में माध्यम के रूप में प्रयुक्त किया जाना वांछित है। जल सस्ता, अज्वलनशील तथा अकैंसरजन्य प्रभाव वाला माध्यम है।

14.7.2 दैनिक जीवन से हरित रसायन–

(i) कपड़ों की निर्जल धुलाई में

टेट्राक्लोरोएथीन [$Cl_2C = CCl_2$] का उपयोग प्रारंभ में निर्जल धुलाई के लिए विलायक के रूप में किया जाता था। यह यौगिक भू-जल को प्रदूषित कर देता है। यह एक संभावित कैंसरजन्य भी है। धुलाई की प्रक्रिया में इस यौगिक का द्रव कार्बन डाइऑक्साइड एवं उपयुक्त अपमार्जक द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है। हैलोजेनीकृत विलायक का द्रवित CO_2 से प्रतिस्थापन भू-जल के लिए कम हानिकारक है।

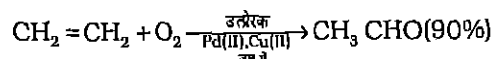
आजकल हाइड्रोजन परॉक्साइड का उपयोग लॉन्ड्री में कपड़ों के विरंजन के लिए लिया जाता है, जिससे परिणाम तो अच्छे निकलते ही हैं, जल का कम उपयोग भी होता है।

(ii) पेपर का विरंजन

पूर्व में पेपर के विरंजन के लिए क्लोरीन गैस उपयोग में आती थी। आजकल उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन परॉक्साइड, जो विरंजन क्रिया की दर को बढ़ाता है, उपयोग में लाया जाता है।

(iii) रसायनों का संश्लेषण

औद्योगिक स्तर पर एथीन का ऑक्सीकरण आयनिक उत्प्रेरकों एवं जलीय माध्यम की उपस्थिति में करवाया जाए, तो लगभग 90% ऐथेनॉल प्राप्त होता है।

$$CH_2 = CH_2 + O_2 \xrightarrow[\text{Pd(II)/Cu(II) जल में}]{\text{उत्प्रेरक}} CH_3CHO (90\%)$$

संक्षेप में, हरित रसायन एक कम लागत उपागम है, जो कम पदार्थ, ऊर्जा-उपभोग एवं अपविष्ट जनन से संबंधित है।

इस बारे में सोचिए

मानव होने के नाते पर्यावरण को सुरक्षित रखने के लिए हमारी क्या जिम्मेदारी है?

किसी मानव द्वारा दी गई धारणाएँ मानव-जीवन तथा पर्यावरण-स्तर को उच्च बनाने में योगदान करती हैं। आपके

बगीचे अथवा घर की किसी जगह में कंपोस्ट टिन का डिब्बा होना चाहिए तथा इसका प्रयोग पौधों के लिए खाद बनाने के कार्य में करना चाहिए, ताकि उर्वरकों का प्रयोग कम करना पड़े। हमें बाजार से फल, सब्जी तथा परचूनी का सामान एवं अन्य वस्तुएँ खरीदते समय कपड़ों के थैलों का उपयोग करके प्लास्टिक की थैलियों के उपयोग से बचना चाहिए। आप देखिए कि आपके क्षेत्र में पुराने समाचार-पत्रों, काँच, ऐलुमिनियम तथा अन्य सभी वस्तुओं का पुनर्चक्रीकरण हो रहा है अथवा नहीं। पर्यावरण-सुरक्षा के लिए हमें ऐसे विक्रेताओं को पहचान करने में थोड़ी परेशानी भी हो सकती है। हमें यह जानना चाहिए कि प्रत्येक समस्या का निवारण नहीं हो सकता है, किंतु हम अपना ध्यान उन पहलुओं पर केंद्रित कर सकते हैं, जिन्हें हम मुख्य रूप से महसूस कर सकें तथा उसके लिए कुछ कर सकें। जो कुछ भी हम कहते हैं, उस पर अमल भी करना चाहिए। हमें यह याद रखना चाहिए कि पर्यावरण संरक्षण सदैव हम से ही प्रारंभ होता है।

सारांश

पर्यावरणीय रसायन पर्यावरण में मुख्य भूमिका निभाता है। पर्यावरण में उपस्थित रसायन स्पीशीज़ कुछ प्राकृतिक हैं तथा अन्य मनुष्यों के कार्यकलापों से जनित पर्यावरण-प्रदूषण वातावरण में अनचाहे परिवर्तन का प्रभाव है, जो पौधों, जानवरों तथा मानव के लिए हानिकारक है। पदार्थ की सभी (तीनों) अवस्थाओं में प्रदूषक विद्यमान रहते हैं। हमने केवल उन्हीं प्रदूषकों का वर्णन किया है, जो मानव-क्रियाकलापों के फलस्वरूप उत्पन्न होते हैं और जिन्हें नियंत्रित किया जा सकता है। वायुमंडलीय प्रदूषण का अध्ययन सामान्यतया **क्षोभमंडलीय** एवं **समतापमंडलीय प्रदूषण** के रूप में किया जाता है। क्षोभमंडल वायुमंडल का निम्नतम स्तर (~10 km) है, जिसमें मानव के साथ अन्य जीव तथा वनस्पति भी सम्मिलित हैं, जबकि समतापमंडल क्षोभमंडल की ऊपरी सीमा से 40 किमी. ऊपर अर्थात् समुद्र-तल से 50 किलोमीटर की ऊँचाई तक स्थित है। ओजोन-परत समतापमंडल का एक प्रमुख घटक है। क्षोभमंडलीय प्रदूषण मूलतः सल्फर, नाइट्रोजन, कार्बन, हैलोजेन के ऑक्साइड तथा कणिकामय प्रदूषण के कारण होता है। क्षोभमंडल प्रदूषक पृथ्वी पर अम्लवर्षा के रूप में आते हैं। पृथ्वी पर पहुँचने वाले सौर-ऊर्जा का 75% भाग भू-पृष्ठ द्वारा अवशोषित कर लिया जाता है और शेष वातावरण में पुनः विकिरित कर दिया जाता है। उपरोक्त वर्णित गैसें ऊष्मा को ग्रहण करके भू-मंडलीय तापन के लिए उत्तरदायी हैं। ये गैसें पृथ्वी पर जीवन के लिए भी उत्तरदायी हैं, जो जीवनयापन के लिए पृथ्वी पर सौर-ऊर्जा की उपयोगी मात्रा को ग्रहण करती हैं। ग्रीनहाउस गैसों में अधिकता से पृथ्वी के वायुमंडल का तापमान बढ़ता है, जिससे ध्रुवीय बर्फ पिघलने के कारण समुद्र-तल में वृद्धि हो सकती है। परिणामतः समुद्रतटीय क्षेत्र जलमग्न हो सकते हैं। कई मानव-क्रियाकलाप रसायन उत्पन्न कर रहे हैं, जो समतापमंडल में ओजोन-परत के क्षय के लिए उत्तरदायी है, जो ओजोन-छिद्र का निर्माण करते हैं। ओजोन-छिद्र के द्वारा पराबैंगनी विकिरणें पृथ्वी के वायुमंडल में प्रवेश करती हैं, जो जीनों में उत्परिवर्तन का कारण हैं। जल हमारे जीवन के लिए उपयोगी है, लेकिन यही जल अगर रोगाणु, कार्बनिक अपविष्ट तथा विषैली भारी धातुएँ, पीडकनाशी आदि द्वारा प्रदूषित हो जाए तो यह विष में परिवर्तित हो जाता है। इसलिए अंतरराष्ट्रीय मानकों के अनुसार, हमें पेय जल के शुद्धता-स्तर को ध्यान में रखना चाहिए। औद्योगिक अपशिष्टों तथा पीडकनाशियों के अत्यधिक प्रयोग से भूमि तथा जल का प्रदूषण हुआ है। कृषि-क्षेत्र में रसायनों का युक्तिसंगत उपयोग विकास जारी रखने के लिए आवश्यक है। वातावरणीय प्रदूषण को नियंत्रित करने के लिए कई उपाय हैं, जैसे– (i) अपशिष्टों का प्रबंधन, अपशिष्टों में कमी करना, उनका अच्छी तरह सन्निक्षेपण तथा पदार्थ एवं ऊर्जा का पुनर्चक्रण करना (ii) दैनिक-जीवन में ऐसी विधियों का उपयोग करना, जिससे वातावरणीय प्रदूषण कम हो। इसकी दूसरी विधि रसायन की नवीन शाखा है, जिसे **हरित रसायन** के नाम से जाना जाता है। इससे उपयुक्त ज्ञान एवं प्रयास से प्रदूषकों का उत्पादन यथासंभव कम कर दिया जाता है।

अभ्यास

14.1 पर्यावरणीय रसायन शास्त्र को परिभाषित कीजिए।

14.2 क्षोभमंडलीय प्रदूषण को लगभग 100 शब्दों में समझाइए।

14.3 कार्बन डाइऑक्साइड की अपेक्षा कार्बन मोनोऑक्साइड अधिक खतरनाक क्यों है? समझाइए।

14.4 ग्रीनहाउस-प्रभाव के लिए कौन सी गैसें उत्तरदायी हैं? सूचीबद्ध कीजिए।

14.5 अम्लवर्षा मूर्तियों तथा स्मारकों को कैसे दुष्प्रभावित करती है?

14.6 धूम कुहरा क्या है? सामान्य धूम कुहरा प्रकाश रासायनिक धूम कुहरे से कैसे भिन्न है?

14.7 प्रकाश रासायनिक धूम कुहरे के निर्माण के दौरान होने वाली अभिक्रिया लिखिए।

14.8 प्रकाश रासायनिक धूम कुहरे के दुष्परिणाम क्या हैं? इन्हें कैसे नियंत्रित किया जा सकता है?

14.9 क्षोभमंडल पर ओजोन-परत के क्षय में होने वाली अभिक्रिया कौन सी है?

14.10 ओजोन छिद्र से आप क्या समझते हैं? इसके परिणाम क्या हैं?

14.11 जल-प्रदूषण के मुख्य कारण क्या हैं? समझाइए।

14.12 क्या आपने अपने क्षेत्र में जल-प्रदूषण देखा है? इसे नियंत्रित करने के कौन से उपाय हैं?

14.13 आप अपने 'जीव रसायनी ऑक्सीजन आवश्यकता' (B.O.D) से क्या समझते हैं?

14.14 क्या आपने आस-पास के क्षेत्र में भूमि-प्रदूषण देखा है? आप भूमि-प्रदूषण को नियंत्रित करने के लिए क्या प्रयास करेंगे?

14.15 पीडकनाशी तथा शाकनाशी से आप क्या समझते है? उदाहरण सहित समझाइए।

14.16 हरित रसायन से आप क्या समझते हैं? यह वातावरणीय प्रदूषण को रोकने में किस प्रकार सहायक है?

14.17 क्या होता, जब भू-वायुमंडल में ग्रीनहाउस गैसें नहीं होतीं? विवेचना कीजिए।

14.18 एक झील में अचानक असंख्य मृत मछलियाँ तैरती हुई मिलीं। इसमें कोई विषाक्त पदार्थ नहीं था, परंतु बहुतायत में पादप्लवक पाए गए। मछलियों के मरने का कारण बताइए।

14.19 घरेलू अपविष्ट किस प्रकार खाद के रूप में काम आ सकते हैं?

14.20 आपने अपने कृषि-क्षेत्र अथवा उद्यान में कंपोस्ट खाद के लिए गड्ढे बना रखे हैं। उत्तम कंपोस्ट बनाने के लिए इस प्रक्रिया की व्याख्या दुर्गंध, मक्खियों तथा अपविष्टों के चक्रीकरण के संदर्भ में कीजिए।

कुछ चुने हुए प्रश्नों के उत्तर

एकक 8

8.25 15 g

एकक 12

12.32 विरचित कार्बनडाइऑक्साइड का द्रव्यमान = 0.505 g

विरचित जल का द्रव्यमान = 0.0864 g

12.33 नाइट्रोजन का प्रतिशत = 56

12.34 क्लोरीन का प्रतिशत = 37.57

12.35 सल्फर का प्रतिशत = 19.66

एकक 13

13.1 पार्श्वअभिक्रिया से प्राप्त दो $\dot{C}H_3$ मुक्त मूलकों के योग से शृंखला समापन द्वारा।

13.2 (क) 2-मेथिलब्यूट-2-ईन (ख) पेन्ट-1-ईन-3-आईन

(ग) ब्यूटा-1, 3-डाईइन (घ) 4-फेनिलब्यूट-1-ईन

(ङ) 2-मेथिलफीनोल (च) 5-(2-मेथिलप्रोपिल)-डीकेन

(छ) 4-एथिलडेका-1, 5, 8-ट्राईईन

13.3 (क) (i) $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2$ ब्यूट-1-ईन

(ii) $CH_3 - CH_2 = CH - CH_2$ ब्यूट-2-ईन

(iii) $CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH_3$ 2-मेथिलप्रोपीन

(ख) (i) $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_2$ पेन्ट-1-आईन

(ii) $CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$ पेन्ट-2-आईन

(iii) $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - C \equiv CH$ 3-मेथिलब्यूट-1-आईन

13.4 (i) एथेनल एवं प्रोपेलन (ii) ब्यूटेन-2-ओन एवं पेटेन-2-ओन

(iii) मेथेनल एवं पेटेन-3-ओन (iv) प्रोपेनल एवं बेंजल्डिहाइड

13.5 3-एथिलपेट

13.6 ब्यूट-2-ईन

13.7 3-ऐथिलहेक्स-3-ईन

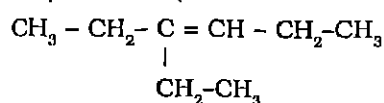
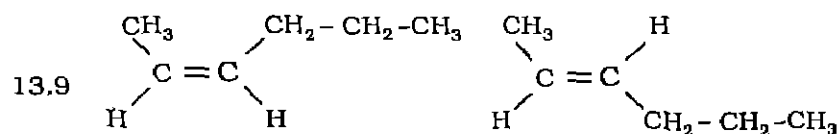
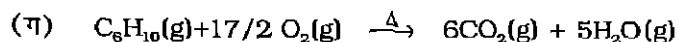
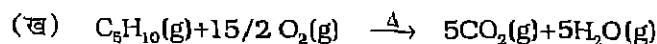
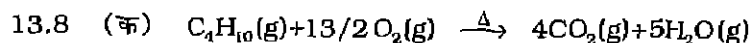
$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2\text{-}CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2\text{-}CH_3$$

13.8 (क) $C_4H_{10}(g)+13/2\, O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 4CO_2(g)+5H_2O(g)$

(ख) $C_5H_{10}(g)+15/2\, O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 5CO_2(g)+5H_2O(g)$

(ग) $C_6H_{10}(g)+17/2\, O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 6CO_2(g) + 5H_2O(g)$

(घ) $C_7H_8(g) + 9O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 7CO_2(g)+4H_2O(g)$

13.9 $CH_3(H)C=C(H)CH_2-CH_2-CH_3$ $CH_3(H)C=C(H)CH_2-CH_2-CH_3$

समपक्ष-ब्यूट-2-ईन   विपक्ष-ब्यूट-2-ईन

अधिक ध्रुवित प्रकृति के कारण समपक्ष रुप में अधिक अंतरअणुक द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योयक्रिया होती है अत: इन अणुओं को पृथक करने में अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है फलत: इसका क्वथनांक अधिक होगा।

13.10 अनुनाद के कारण

13.11 समतलीय, $(4n + 2)\pi$ इलेक्ट्रोन युक्त संयुग्मित वलय निकाय जहाँ n एक पूर्णांक है।

13.12 वलयनिकाय में $(4n + 2)\pi$ इलेक्ट्रॉनो के विस्थानीकरण न होने के कारण।

13.13 (i)

$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + \xrightarrow[\text{सांद्र } H_2SO_4]{\text{सांद्र } HNO_3}$ o-$BrC_6H_4NO_2$ + p-$BrC_6H_4NO_2$

$\xrightarrow[\text{पृथक्करण}]{\text{प्रभाजी आसवन द्वारा}}$ p-$CH_3C_6H_4NO_2$ (CH_3, NO_2)

(ii) $C_6H_6 \xrightarrow[\Delta]{\text{सांद्र } HNO_3 \text{ + सांद्र } H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + \xrightarrow[\text{निर्जल } AlCl_3]{Cl_2}$ m-(Br)(Cl)C_6H_4 (Br, Cl)

(iii) $C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{तनु } H_2SO_4 \text{ ऊष्मा}]{\text{तनु } HNO_3 +}$ o-$CH_3C_6H_4NO_2$ + p-$CH_3C_6H_4NO_2$

$\xrightarrow[\text{पृथक्करण}]{\text{प्रभाजी आसवन द्वारा}}$ (p-नाइट्रोटॉलूईन: CH_3 तथा NO_2 युक्त बेंज़ीन वलय)

(iv) $C_6H_6 + Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{\text{निर्जल . } AlCl_3} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

13.14

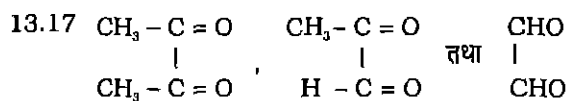
$$H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}(1°)-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}(2°)-\overset{\overset{CH_3 (1°)}{|}}{\underset{\underset{CH_3 (1°)}{|}}{C}}(4°)-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}(2°)-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3 (1°)}{|}}{C}}(3°)-CH_3 (1°)$$

1° कार्बन से 15 H जुड़े हैं

2° कार्बन से 4 H जुड़े हैं

3° कार्बन से 1 H जुड़े हैं।

13.15 एल्केन में जितना अधिक शाखन होगा,क्वथनांक उतना निम्न होगा।

13.17 $\begin{matrix} CH_3-C=O \\ | \\ CH_3-C=O \end{matrix}$, $\begin{matrix} CH_3-C=O \\ | \\ H-C=O \end{matrix}$ तथा $\begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix}$

किसी एक केकुले संरचना से तीनों उत्पाद एक साथ प्राप्त नहीं किए जा सकते हैं। बेंजीन दो अनुनादी संरचनाओं का संकर होती है, प्रदर्शित यह करता है।

13.18 $H-C\equiv C-H > C_6H_6 > C_6H_{14}$. *sp* स्थाइन में अधिकतम (50 प्रतिशत) कक्षक गुण होने के कारण कार्बन के संकरित कक्षकों में s कक्षक गुण की न्यूनता के क्रम

13.19 6 π इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण बेंजीन इलेक्ट्रॉन के धनी स्रोत हैं अत: इलेक्ट्रॉन न्यून अभिकर्मक इस पर आसानी से आक्रमण करेगा।

13.20 (i) $3\ CH\equiv CH \xrightarrow[\text{लौह नलिका, 873K}]{\text{रक्त तृप्त}} C_6H_6$

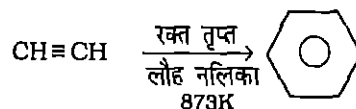
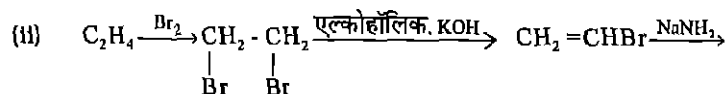
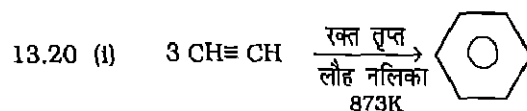
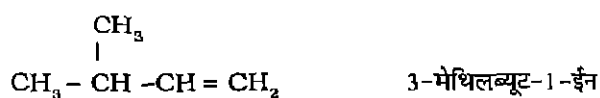
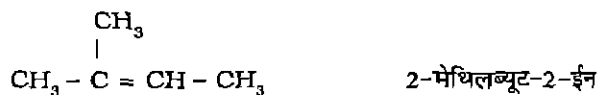
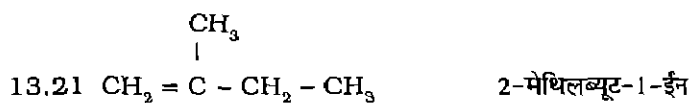
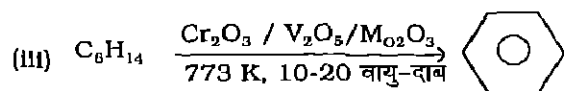
(ii) $C_2H_4 \xrightarrow{Br_2} \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{\text{एल्कोहॉलिक. KOH}} CH_2=CHBr \xrightarrow{NaNH_2}$

$CH\equiv CH \xrightarrow[\text{लौह नलिका, 873K}]{\text{रक्त तृप्त}} C_6H_6$

(iii) $C_6H_{14} \xrightarrow[\text{773 K, 10-20 वायु–दाब}]{Cr_2O_3 / V_2O_5/M_{O2}O_3}$ (बेंजीन)

13.21 $CH_2 = C(CH_3) - CH_2 - CH_3$ 2–मेथिलब्यूट-1-ईन

$CH_3 - C(CH_3) = CH - CH_3$ 2–मेथिलब्यूट–2–ईन

$CH_3 - CH(CH_3) - CH = CH_2$ 3–मेथिलब्यूट-1-ईन

13.22 (क) क्लोरोबेंजीन > 2, 4–डाईनाइट्रोक्लोरोबेंजीन–1–ईन

(ख) टॉलूईन > p-CH_3-C_6H_4-NO_2 > p-O_2N–C_6H_4–NO_2

13.23 मेथिल समूह की इलेक्ट्रॉन देने की प्रवृत्ति के कारण टॉलूईन का नाइट्रीकरण आसानी से होगा।

13.24 $FeCl_3$

13.25 सहउत्पादों के निर्माण के कारण। उदाहरणस्वरुप यदि अभिक्रिया 1–ब्रोमोप्रोपेन एवं 1–ब्रोमो ब्यूटेन के मध्य कराई जाती है तो हेप्टेन के साथ हेक्सेन एवं ऑक्टेन सहउत्पाद के रुप में प्राप्त होगें।

अनुक्रमणिका